

Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Físicas  
Departamento de Física de Materiales

# Crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) con control en su lugar de formación para su integración en microcavidades ópticas

*Memoria de tesis para optar al grado de Doctor en Física*

*presentada por:*

Jesús Herranz Zamorano

*Dirigida por:*

Dra. Yolanda González Díez

Instituto de Microelectrónica de Madrid  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
2015



**INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID**  
(CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRÓNICA)





# Tabla de Contenidos

<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción a las nanoestructuras cuánticas	2
1.1.1. Nanoestructuras cuánticas	3
1.1.2. Puntos cuánticos (QDs)	6
1.2. Fabricación de puntos cuánticos (QDs)	8
1.2.1. Nanoestructuración	9
1.2.2. Autoensamblado	9
1.2.3. Crecimiento sobre sustratos grabados	12
1.3. Motivación del trabajo de tesis: Dispositivos semiconductores basados en puntos cuánticos (QDs)	14
1.4. Estructura del trabajo de tesis	17
1.5. Referencias	21
 <b>Capítulo 2. – Técnicas Experimentales</b>	 <b>25</b>
2.1. Epitaxia por haces moleculares (MBE)	26
2.1.1. Descripción de la técnica	26
2.1.2. Laboratorio de epitaxia por haces moleculares en IMM-CSIC	29
2.1.3. Cinética de crecimiento de GaAs(001) por MBE	33
2.1.4. Caracterización <i>in situ</i> mediante difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)	35
2.1.5. Procedimientos de calibrado	38
2.1.5.1. Calibrado de la velocidad de crecimiento de Ga ( $r_g(\text{Ga})$ )	38
2.1.5.2. Calibrado de la velocidad de crecimiento de In ( $r_g(\text{In})$ )	39
2.1.5.3. Calibrado del flujo equivalente de As ( $F_{\text{eq}}(\text{As})$ )	40
2.1.5.4. Calibrado de temperatura del sustrato ( $T_s$ )	42
2.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	43
2.2.1. Descripción de la técnica	44
2.2.2. Nanofabricación mediante AFM	49
2.2.2.1. Litografía de oxidación local mediante AFM	49
2.2.3. Sistema de microscopía de fuerzas atómicas en IMM-CSIC	52
2.3. Fotoluminiscencia (PL)	53

2.3.1. Microfotoluminiscencia ( $\mu$ PL) confocal	54
2.3.2. Laboratorio de caracterización óptica en IMM-CSIC	56
2.3.3. Fotoluminiscencia de puntos cuánticos (QDs)	58
2.4. Referencias	61

### **Capítulo 3. - Crecimiento epitaxial de puntos cuánticos de InAs con control en posición en sustratos grabados de GaAs (001) 65**

3.1. Crecimiento epitaxial de puntos cuánticos de InAs en sustratos grabados	67
3.1.1. Potencial químico superficial	69
3.1.2. Aspectos cinéticos	71
3.2. Estado actual del crecimiento puntos cuánticos de InAs en sustratos grabados	74
3.2.1. Oxidación anódica de Aluminio (AAO)	74
3.2.2. Litografía por haces focalizados de iones (FIB)	75
3.2.3. Litografía por nanoimpresión (NIL)	75
3.2.4. Litografía por haz de electrones (EBL)	76
3.2.5. Litografía de oxidación local mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	78
3.3. Fabricación y preparación de sustratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local AFM	79
3.3.1. Litografía de oxidación local AFM en GaAs(001)	81
3.3.1.1. Patrones de nanoagujeros	84
3.3.2. Localización de las áreas litografiadas	87
3.3.3. Desorción del óxido superficial	89
3.3.3.1. Desorción térmica	90
3.3.3.2. Desorción asistida con Ga	91
3.3.3.3. Desorción mediante H atómico	91
3.4. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) I: Resultados iniciales	93
3.4.1. Crecimiento selectivo de SCQDs de InAs	93
3.4.1.1. Efecto de la asimetría de la forma de los motivos del sustrato	97
3.4.2. Caracterización óptica	101
3.4.3. Revisión del proceso de crecimiento de SCQDs de InAs	106
3.4.3.1. Preparación del sustrato grabado	109

3.5. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición SCQDs de InAs en sustratos grabados GaAs(001) II: Estudio de la selectividad del crecimiento de InAs	112
3.5.1. Efecto de la temperatura de sustrato	113
3.5.2. Efecto de la presión de As <sub>4</sub>	120
3.6. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados GaAs(001) III: Crecimiento de nanoestructuras apiladas	126
3.6.1. Apilamiento de nanoestructuras	127
3.6.1.1. Tamaño de SCQDs de InAs obtenidos	130
3.6.2. Caracterización óptica	131
3.7. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) IV: Crecimiento sobre capas <i>buffer</i>	142
3.7.1. Crecimiento de capas <i>buffer</i> de GaAs	143
3.7.2. Crecimiento de InAs	146
3.7.3. Caracterización óptica	149
3.8. Conclusiones y Trabajo futuro	152
3.9. Referencias	155

## **Capítulo 4. Integración de puntos cuánticos de InAs con control en su lugar de formación en microcavidades ópticas de cristal fotónico** **161**

4.1. Introducción: microcavidades ópticas de cristal fotónico y puntos cuánticos	162
4.1.1. Acoplamiento QD-modo fotónico	165
4.1.2. Fabricación de sistemas acoplados QD-modo fotónico	168
4.2. Integración de SCQDs de InAs en microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional mediante recrecimiento epitaxial	171
4.2.1. Preparación y limpieza de microcavidades ópticas	173
4.2.2. Recrecimiento de microcavidades ópticas	176
4.2.2.1. Nucleación selectiva de InAs	180
4.2.2.2. Evolución de la forma de los agujeros del cristal fotónico bidimensional durante el recrecimiento epitaxial	181
4.2.2.3. Caracterización óptica	186
4.2.3. Efecto de la evolución de la forma de los agujeros de cristal fotónico en las propiedades de confinamiento óptico de las microcavidades	189
4.3. Conclusiones y Trabajo Futuro	197

4.4. Referencias	200
<b>Capítulo 5 – Conclusiones</b>	<b>205</b>
<b>Lista de abreviaturas, acrónimos y símbolos</b>	<b>209</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>211</b>
<b>Lista de Publicaciones</b>	<b>219</b>
<b>Presentaciones en Congresos</b>	<b>221</b>
<b>Summary</b>	<b>223</b>
<b>Resumen</b>	<b>234</b>
References/Referencias	247
<b>Agradecimientos</b>	<b>248</b>

# Capítulo 1. Introducción

---

1.1. Introducción a las nanoestructuras cuánticas	2
1.1.1. Nanoestructuras cuánticas	3
1.1.2. Puntos cuánticos (QDs)	6
1.2. Fabricación de puntos cuánticos (QDs)	8
1.2.1. Nanoestructuración	9
1.2.2. Autoensamblado	9
1.2.3. Crecimiento sobre sustratos grabados	12
1.3. Motivación del trabajo de tesis: Dispositivos semiconductores basados en puntos cuánticos (QDs)	14
1.4. Estructura del trabajo de tesis	18
1.5. Referencias	21

---

En este trabajo de tesis se ha estudiado el crecimiento de puntos cuánticos (QDs, *quantum dots*) de InAs con control en su lugar de formación sobre sustratos grabados de GaAs(001) para su posible aplicación en nuevos dispositivos optoelectrónicos avanzados. La aproximación desarrollada hace uso de la técnica de la epitaxia por haces moleculares para el crecimiento de los puntos cuánticos de InAs y de la técnica de oxidación local mediante microscopia de fuerzas atómicas para la fabricación de los sustratos grabados de GaAs(001).

La línea de investigación en crecimiento epitaxial de puntos cuánticos de InAs sobre sustratos grabados en el grupo “MBE: nanoestructuras cuánticas para microelectrónica” del Instituto de Microelectrónica de Madrid IMM-CSIC [1] fue iniciada en el trabajo de tesis doctoral del Dr. Javier Martín Sánchez [2]. El presente trabajo de tesis constituye la continuación de esta línea de investigación y ha sido orientado a la optimización de los procesos tecnológicos para la obtención de QDs de InAs con control en posición, óptimas propiedades ópticas y alta reproducibilidad en

un proceso compatible con su integración en microcavidades ópticas de cristal fotónico para el desarrollo de dispositivos avanzados.

Este primer capítulo es una introducción de los conceptos básicos de este trabajo de tesis. En primer lugar se introducen las nanoestructuras cuánticas y los puntos cuánticos (QDs), junto con los principales métodos de fabricación de QDs en semiconductores III-V. Se expone el interés tecnológico de los QDs en nuevos dispositivos que explotan las propiedades físicas de un único QD y la necesidad de controlar su lugar de formación, lo que constituye la motivación de este trabajo de tesis. Finalmente se presenta la estructura de esta memoria.

### **1.1. Introducción a las nanoestructuras cuánticas**

La tecnología de semiconductores es ubicua en el mundo actual. Está presente en los campos de la computación, la energía o las comunicaciones en forma de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, que incluyen diodos, transistores, fotodiodos, fotodetectores, láseres, células fotovoltaicas, sensores...[3]. A partir del desarrollo de la física cuántica y la física de estado sólido, que permitió establecer las bases de la estructura cristalina y electrónica de los materiales semiconductores, se ha experimentado un enorme avance de la tecnología de semiconductores que continúa en la actualidad.

La Figura 1.1 presenta la anchura de banda prohibida, *bandgap*, en función del parámetro de red de compuestos semiconductores de interés tecnológico de las familias IV (Si, Ge), III-V (GaAs, AlAs, InAs, GaP, AlP, InP, GaSb, AlSb, InSb) y II-VI (ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe). Las líneas que unen pares de compuestos representan las aleaciones ternarias. Las posibilidades de diseño de dispositivos semiconductores se amplían con la combinación de distintos materiales y la fabricación de heteroestructuras. Se conocen como heteroestructuras las estructuras que combinan capas de diferentes materiales semiconductores y, por tanto, con diferente *bandgap*. La intercara entre las sucesivas capas de semiconductores constituye una heterounión, que se define como la unión abrupta de dos semiconductores en la que se mantiene la

continuidad de la estructura cristalina. En la práctica, una gran diferencia en el parámetro de red entre materiales o la ausencia de sustratos disponibles comercialmente limitan las opciones tecnológicas viables para la fabricación de heteroestructuras.

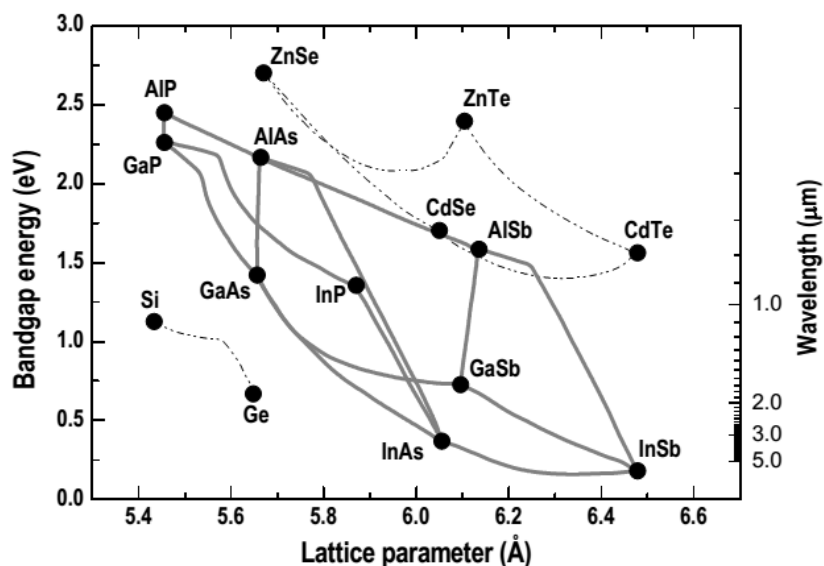


Figura 1.1 Anchura de banda prohibida (*Bandgap energy*) en función del parámetro de red (*Lattice parameter*) para semiconductores de las familias IV, III-V y II-VI. Las líneas que unen pares de compuestos representan las aleaciones ternarias.

### 1.1.1. Nanoestructuras cuánticas

A partir de los años 70, de la mano del desarrollo de adecuadas técnicas de crecimiento y fabricación de materiales semiconductores, comienza el estudio de las heteroestructuras cuánticas [4]. Habitualmente se considera que este campo de investigación comienza con la propuesta de L. Esaki y R. Tsu de fabricación de una estructura formada por capas delgadas alternas de semiconductor [5], que permitiría observar por primera vez una resistencia diferencial negativa en semiconductores. En este tipo de estructuras, conocidas como superredes de periodo corto, el confinamiento cuántico de los portadores es clave en sus propiedades electrónicas y ópticas. El confinamiento cuántico se alcanza cuando el tamaño de las estructuras semiconductoras es comparable o menor que la longitud de onda de De Broglie,  $\lambda_B$ , de los portadores (electrones o huecos) [6]. La expresión para la longitud de onda de De Broglie de los portadores es:

$$\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{3m^*K_B T}}$$

En la expresión  $h$  es la constante de Plank,  $K_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura absoluta y  $m^*$  es la masa efectiva de los portadores (electrones o huecos). En la familia de semiconductores III-V, el valor de  $\lambda_B$  se sitúa en el rango 10-100nm. Por ejemplo, para el caso de GaAs, en que la masa efectiva de los electrones  $m_e = 0.063m_0$  y huecos  $m_{hh} = 0.51m_0$  ( $m_0$  es la masa del electrón libre), la longitud  $\lambda_B$  es  $\sim 40\text{nm}$  y  $\sim 9\text{nm}$  a  $T=300\text{K}$  para electrones y huecos respectivamente. Así, podremos considerar heteroestructuras cuánticas, o nanoestructuras cuánticas, a las estructuras que combinan materiales semiconductores de dimensiones en el rango nanométrico, esto es, dimensiones comparables a la longitud de onda de De Broglie.

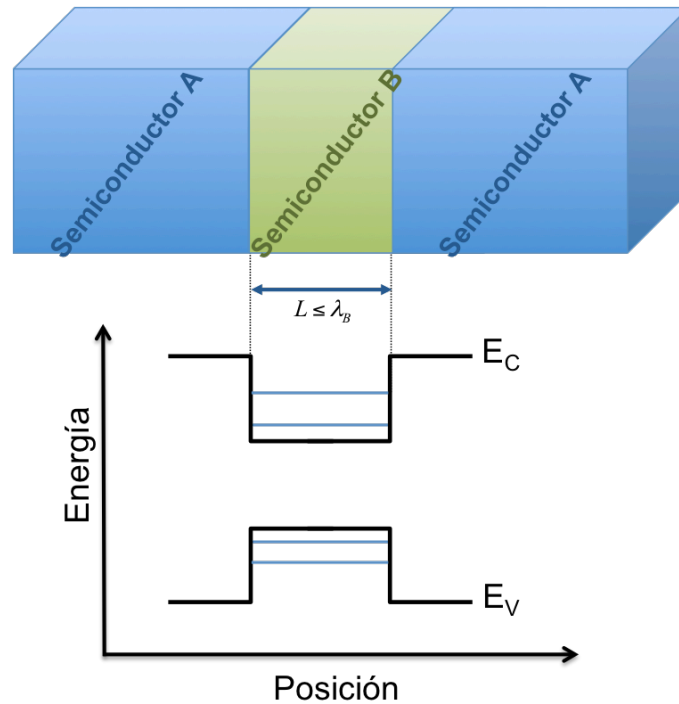


Figura 1.2 Representación esquemática de un pozo cuántico (QW) con un alineamiento de bandas tipo I.

La estructura más sencilla es una lámina de un material semiconductor embebida en un material semiconductor de mayor *bandgap*. Esta estructura se conoce como pozo cuántico (QW, *quantum well*) y se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2. Con un alineamiento de bandas tipo I como el presentado en la Figura, electrones y huecos quedan confinados en el semiconductor de menor *bandgap*. Los portadores pueden



moverse libremente en dos direcciones, mientras que en la dirección perpendicular al pozo están confinados en niveles discretos. Los niveles de energía para electrones y huecos pueden calcularse resolviendo la ecuación de Schrödinger para un pozo de potencial cuadrado unidimensional. La posición de los niveles varía sensiblemente con la anchura y la composición del pozo cuántico, permitiendo sintonizar las transiciones de la estructura variando sus parámetros de diseño.

Las singulares propiedades de un QW resultan del confinamiento cuántico en una dimensión espacial. Extendiendo el confinamiento cuántico y reduciendo la dimensionalidad obtenemos nuevas nanoestructuras cuánticas. Se conocen como hilos cuánticos (QWr, *quantum wire*) a las estructuras semiconductoras en las que se extiende el confinamiento cuántico a dos dimensiones del espacio y punto cuántico (QD, *quantum dot*) a las estructuras en las que el confinamiento cuántico ocurre en las tres dimensiones del espacio.

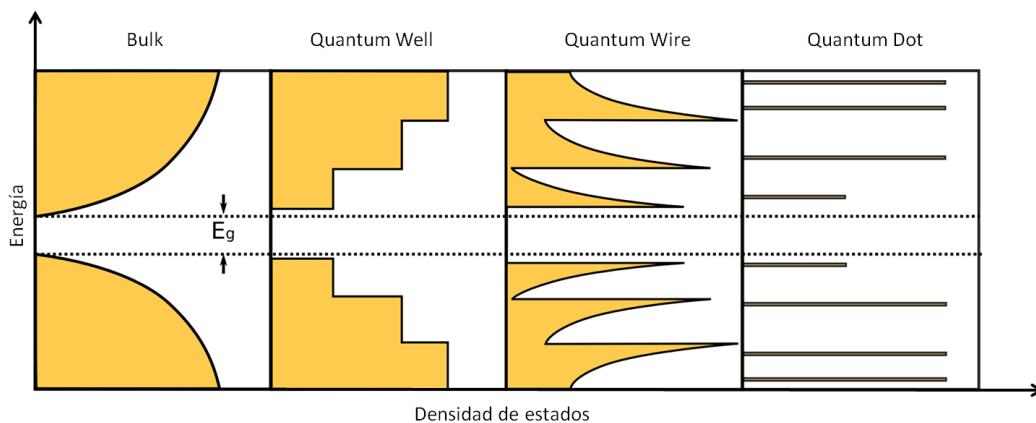


Figura 1.3 Representación esquemática de la densidad de estados en función de la energía para un material semiconductor masivo (*bulk*), un pozo cuántico (*quantum well*), un hilo cuántico (*quantum wire*) y un punto cuántico (*quantum dot*). Figura tomada y adaptada de la memoria de tesis del Dr. Alfonso González Taboada [7].

En un material masivo (*bulk*) los portadores se mueven libremente en las tres direcciones del espacio. En un pozo cuántico (QW), el momento lineal de los portadores en la dirección perpendicular al pozo está cuantizado, mientras que se mueven libremente en las otras dos direcciones del espacio. En un hilo cuántico (QWr) los portadores se mueven libremente en la dirección del hilo y el momento lineal en las dos direcciones perpendiculares está cuantizado. En un punto cuántico (QD) el

momento está cuantizado en las tres direcciones del espacio. La reducida dimensionalidad de estas estructuras se refleja en la densidad de estados, que se define como el número de estados disponibles por unidad de volumen y energía [8]. En la Figura 1.3 se representa esquemáticamente la densidad de estados en función de la energía para el material masivo y las nanoestructuras definidas previamente, que se expresa en cada caso como:

$$\text{Bulk:} \quad \frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} E^{3/2} = E^{1/2}$$

$$\text{Quantum Well:} \quad \frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} (E - \varepsilon_i) = \sum_{\varepsilon_i < E} 1$$

$$\text{Quantum Wire:} \quad \frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} (E - \varepsilon_i)^{1/2} = \sum_{\varepsilon_i < E} (E - \varepsilon_i)^{-1/2}$$

$$\text{Quantum Dot:} \quad \frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} \Theta(E - \varepsilon_i) = \sum_{\varepsilon_i < E} \delta(E - \varepsilon_i)$$

En las expresiones anteriores de la densidad de estados,  $\varepsilon_i$  son los niveles discretos de energía,  $\Theta$  la función escalón de Heaviside y  $\delta$  la función delta de Dirac.

En este trabajo se estudia el crecimiento de puntos cuánticos (QDs) por lo que en lo sucesivo nos referiremos únicamente a estas nanoestructuras.

### 1.1.2. Puntos cuánticos (QDs)

Los QDs presentan confinamiento cuántico de portadores en tres dimensiones. Su tamaño es comparable a la longitud de onda de De Broglie de los portadores en las tres direcciones del espacio, dando lugar a niveles de energía discretos. En una primera aproximación, la existencia de niveles de energía discretos puede considerarse una situación análoga a la de un átomo, por lo que en ocasiones los QDs son llamados átomos artificiales [9]. Sin embargo, la analogía entre átomos y QDs no se puede extender con rigor ya que los niveles discretos del átomo son resultado de la interacción coulombiana entre electrones y el núcleo atómico [10], mientras que en los QDs resultan del potencial de confinamiento debido a la estructura cristalina de los materiales.

Aunque existen modelos teóricos realistas de QD que permiten calcular los niveles de energía de la nanoestructura incluyendo los efectos de deformación, variaciones de la

composición, tensiones mecánicas, campo piezoeléctrico, interacciones coulombianas, de intercambio... [11], para visualizar cualitativamente la estructura electrónica de un QD se puede emplear un modelo sencillo de potencial armónico [12,13]. El potencial de confinamiento de los portadores en el QD ( $V_{QD}$ ) se expresa:

$$V_{QD} = \frac{1}{2} m^* \sum_{i=x,y,z} \omega_i^2 i^2$$

En esta expresión,  $m^*$  es la masa efectiva del portador (electrón o hueco), y  $\omega_i$  las frecuencias de oscilador en las tres direcciones del espacio ( $i = x, y, z$ ). En puntos cuánticos epitaxiales, una elección práctica es tomar como eje vertical ( $z$ ) la dirección de crecimiento epitaxial. Los niveles de energía de los portadores en el QD son calculados resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con el potencial  $V_{QD}$  anterior:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad H = \frac{p^2}{2m^*} + V_{QD}$$

$$E_i = \sum_{i=x,y,z} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad n_i = 0, 1, 2, 3 \dots$$

En el caso de los QDs epitaxiales de InAs, que son las nanoestructuras estudiadas en este trabajo, su forma es habitualmente lenticular, lo que implica un fuerte confinamiento en la dirección de crecimiento comparado con el confinamiento en el plano. Por tanto se puede asumir en una buena aproximación un único estado ligado asociado al confinamiento vertical (Figura 1.4). El confinamiento en el plano corresponde a un potencial armónico bidimensional y permite la existencia de diferentes estados ligados, dando lugar a la aparición de estados excitados. Los estados ligados en el QD tienen momento angular bien definido, que se pueden etiquetar usando la nomenclatura habitual de los estado atómicos: s, p, d... El llenado de los niveles se regirá, análogamente al llenado de orbitales atómicos en física atómica, por el principio de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund.

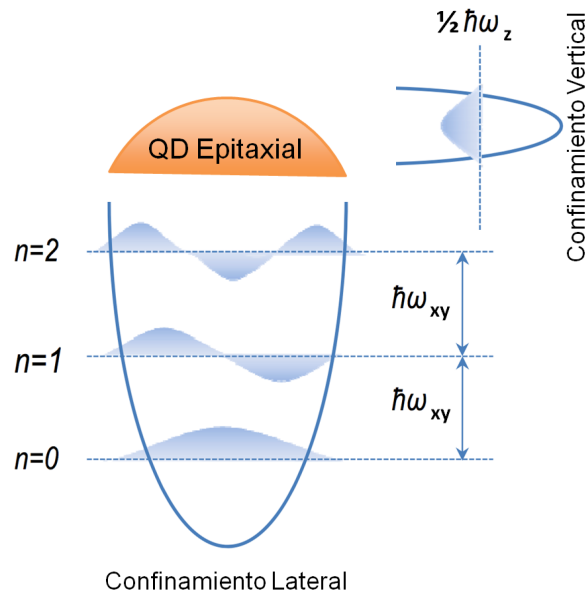


Figura 1.4 Representación esquemática del potencial de confinamiento armónico y niveles de energía en un QD de forma lenticular. Figura tomada y adaptada de la memoria de tesis del Dr. Alfonso González Taboada [7].

## 1.2. Fabricación de puntos cuánticos (QDs)

En general, se puede decir que el avance de la nanotecnología está ligado al desarrollo de las técnicas de fabricación, que dan la posibilidad de acceder a la escala nanométrica [14]. En particular el estudio de nanoestructuras semiconductoras está asociado al avance de las técnicas de crecimiento de materiales semiconductores y las técnicas de microfabricación. En el caso de los materiales semiconductores III-V las técnicas de crecimiento por epitaxia por haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) y la epitaxia por metalorgánicos en fase vapor (MOVPE, *metalorganic vapour phase epitaxy*) han dado acceso a la fabricación de nanoestructuras semiconductoras de alta calidad.

Las principales aproximaciones existentes para la fabricación de QDs de semiconductores III-V pueden englobarse en tres categorías [9]:

- Procesos de nanoestructuración de material semiconductor
- Procesos de fabricación basados en fenómenos de autoensamblado
- Crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados

### 1.2.1. Nanoestructuración

La fabricación de QDs ha sido abordada mediante la nanoestructuración de un pozo cuántico, una vez ha sido fabricado, empleando técnicas litográficas de alta resolución y ataques químicos o físicos [15-18]. Se trata de una aproximación *top-down*. La densidad de nanoestructuras y su tamaño están limitados por la resolución de la técnica litográfica empleada. El mayor inconveniente de esta aproximación es la introducción de contaminantes y defectos estructurales durante el proceso de fabricación que afectan negativamente a las propiedades de las nanoestructuras obtenidas.

### 1.2.2. Autoensamblado

Los procesos de autoensamblado que se producen espontáneamente en el crecimiento heteroepitaxial permiten obtener QDs de alta calidad [19]. Se trata de una aproximación *bottom-up*, es decir, basada en el ensamblado de estructuras complejas a partir de unidades menores. Es importante señalar que no es necesario someter al sustrato a procesos de fabricación previos en los que se pueden introducir defectos y contaminantes, lo que constituye la mayor ventaja de estas técnicas de fabricación. La densidad de QDs y la distribución de tamaños obtenidos es resultado del proceso de autoensamblado, que sólo en parte puede ser controlado a través de los parámetros de crecimiento.

Existen tres modos de crecimiento de un sistema heteroepitaxial, denominados Frank-van der Merwe [20], Volmer-Wemer [21] y Stranski-Krastanov [22]. El modo Frank-van der Merwe (FvdM) corresponde a un crecimiento planar del material, monocapa a monocapa; el modo Volmer-Wemer (VW) corresponde a un crecimiento tridimensional con formación de islas sobre la superficie del sustrato desde el inicio del crecimiento; el modo Stranski-Krastanov (SK) es un caso mixto, presenta una primera etapa con crecimiento planar y una transición a un crecimiento tridimensional cuando se alcanza un espesor crítico depositado. La Figura 1.5 presenta esquemáticamente estos tres modos de crecimiento.

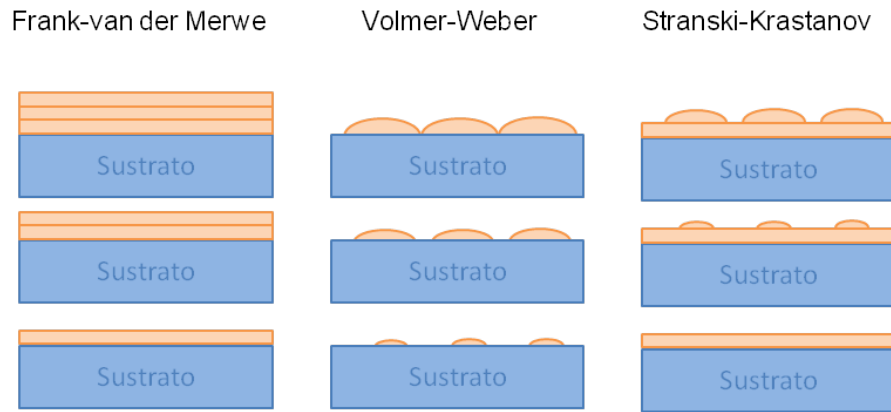


Figura 1.5 Representación esquemática de los modos de crecimiento Frank-van der Merwe, Volmer-Wemer y Stranski-Krastanov en heteroepitaxia.

El modo de crecimiento epitaxial depende del balance energético entre las energías superficiales de los materiales de la capa epitaxial y el sustrato.

Si la suma de energía superficial de la capa epitaxial ( $E_{sc}$ ) y la energía de formación de la intercara ( $E_i$ ) es menor que la energía superficial del sustrato ( $E_{ss}$ ),  $E_{sc}+E_i < E_{ss}$ , tendrá lugar un crecimiento planar según el modo de crecimiento FvdM ya que la configuración energéticamente más favorable es aquella en la que el sustrato es totalmente recubierto. Si la suma de las contribuciones de la capa epitaxial e intercara es mayor que la energía superficial del sustrato,  $E_{sc}+E_i > E_{ss}$ , el crecimiento más favorable energéticamente será la formación de islas tridimensionales sobre el sustrato según el modo de crecimiento VW ya que esta configuración reduce la extensión de la intercara película-sustrato.

Si existe un desacople de red ( $\epsilon$ ) entre la capa epitaxial y el sustrato el balance de energía debe incluir la energía elástica acumulada en la capa epitaxial ( $E_{el}$ ) [23,24]. Cuando existe un desacople de red  $\epsilon > 2\%$ , el crecimiento tiene lugar según el modo SK. La fase inicial del crecimiento de la capa epitaxial es bidimensional. El parámetro de red de la capa epitaxial se acopla al parámetro de red del sustrato, generando una deformación tetragonal en la capa epitaxial. La energía elástica de la capa epitaxial aumenta con el espesor depositado. Alcanzado un valor crítico de espesor depositado se produce la formación de islas tridimensionales. La formación de islas tridimensionales tiene lugar como mecanismo de relajación de tensión en el momento en que el balance energético entre la disminución de la energía elástica ( $\Delta E_{el}$ ), debido a

la relajación de la tensión acumulada en la capa epitaxial, y el incremento de la energía superficial de la capa epitaxial ( $\Delta E_{sc}$ ), debido al incremento de la superficie de la capa es energéticamente favorable para la formación de núcleos tridimensionales ( $\Delta E = \Delta E_{sc} + \Delta E_{el} < 0$ ). En este caso la relajación de la tensión es elástica mediante la formación de islas coherentes. En el caso en que el desacoplo de red  $\epsilon < 2\%$ , el mecanismo SK no tiene lugar y la tensión acumulada es relajada de forma plástica con la formación de dislocaciones.

El sistema InAs/GaAs estudiado en este trabajo es uno de los de mayor interés tecnológico entre los semiconductores III-V en la actualidad y se caracteriza por presentar un modo de crecimiento SK en la heteroepitaxia de InAs sobre GaAs(001) que permite obtener QDs de alta calidad. El InAs y GaAs son materiales de *bandgap* directo con estructura cristalina cúbica zinc blenda. El *bandgap* a baja temperatura ( $T = 4K$ ) es, respectivamente,  $E_g(\text{GaAs}) = 1.52 \text{ eV}$  y  $E_g(\text{InAs}) = 0.43 \text{ eV}$ . El InAs presenta un desacoplo de red del 7.2% respecto al parámetro de red de GaAs ( $a_0/2(\text{GaAs}) = 2.826 \text{ \AA}$ ,  $a_0/2(\text{InAs}) = 3.029 \text{ \AA}$ ).

A partir de la década 1990s, comienza el estudio de la formación espontánea de islas tridimensionales de tamaño nanométrico en la heteroepitaxia de InAs sobre GaAs(001) [25,26]. La formación de estas islas en la epitaxia de InAs en GaAs(001) es un proceso estadístico de autoensamblado Stranski-Krastanov [27]; en la primera fase del crecimiento de InAs se forma una capa bidimensional sobre el sustrato de GaAs, que se conoce como capa de mojado y, alcanzado un espesor crítico, se produce la transición a un crecimiento tridimensional con la formación de islas. Este mecanismo de relajación de la tensión acumulada es energéticamente favorable y permite que el parámetro de red de InAs se aproxime a su valor equilibrio en la superficie de las islas. Las islas de InAs formadas son de tamaño nanométrico y efectivamente funcionan como QDs, permitiendo el confinamiento de portadores en tres dimensiones. Los parámetros de crecimiento, como la temperatura de sustrato, la relación de flujos entre In y As y la velocidad de crecimiento, junto con la cantidad de material depositada modifican el tamaño, densidad y composición de las islas de InAs formadas (QDs de InAs) [28].

### 1.2.3. Crecimiento sobre sustratos grabados

El crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados combina los procesos anteriormente descritos de nanoestructuración y de autoensamblado para la fabricación de QDs. Las técnicas de nanoestructuración se emplean para definir motivos en la superficie de un sustrato que, bajo condiciones adecuadas, guían el proceso de autoensamblado de las nanoestructuras [29]. La principal ventaja de esta estrategia es el control en el lugar de formación y de la densidad de los QDs, que quedan definidos por el patrón grabado en la superficie del sustrato. La técnica litográfica empleada limitará el tamaño mínimo de los motivos grabados y la máxima densidad de QDs que pueda obtenerse. La Figura 1.6 muestra imágenes AFM tridimensionales de QDs autoensamblados de InAs en GaAs(001) (1.6.a) y QDs con control en posición de InAs crecidos en un sustrato grabado de GaAs(001) (1.6.b). La densidad de QDs en las muestras es  $6.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  y  $2.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ .

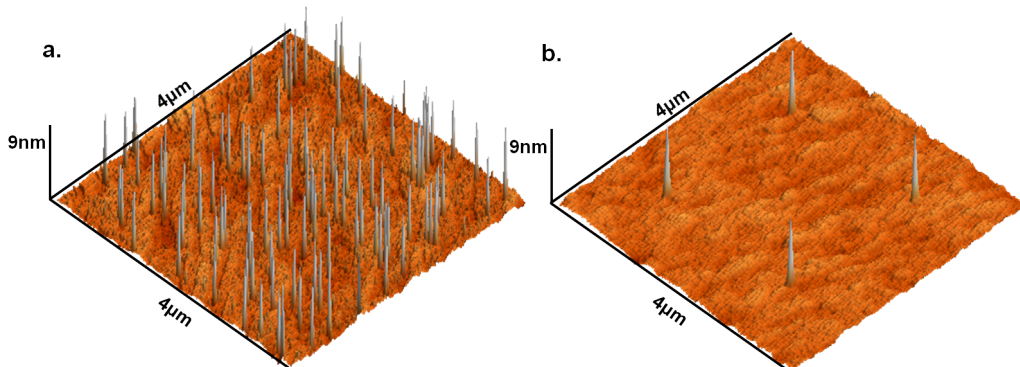


Figura 1.6 Imagen AFM tridimensional de puntos cuánticos autoensamblados de InAs en GaAs(001) (a) y puntos cuánticos con control en posición de InAs crecidos en un sustrato grabado de GaAs(001) (b).

El crecimiento epitaxial de InAs sobre sustratos grabados de GaAs se ha constituido como la principal estrategia para obtener QDs de InAs con control en posición (SCQDs *site controlled quantum dots*) [30,31]. Es importante tener en cuenta las limitaciones prácticas impuestas por crecer sobre sustratos grabados que van a condicionar el desarrollo de un proceso tecnológico para la fabricación de SCQDs. En la Figura 1.7 se representan las etapas principales de un proceso genérico de crecimiento sobre sustratos grabados para la obtención SCQDs de InAs.





Figura 1.7 Representación esquemática de las etapas principales de un proceso genérico de crecimiento sobre un sustrato grabado para la obtención de SCQDs.

Estas etapas son:

- Fabricación y preparación del sustrato grabado:

Los sustratos grabados empleados consisten generalmente en patrones de agujeros de dimensiones nanométricas que definen las posiciones de nucleación selectiva del material. Se han utilizado diferentes técnicas para la fabricación de sustratos grabados, incluyendo la litografía por haz de electrones (EBL *e-beam lithography*) [32], la litografía de interferencia laser (LIL *laser interference lithography*), la litografía por nanoimpresión (NIL *nanoimprint lithography*) [33], la litografía por haz focalizado de iones (FIB *focused ion beam*) [34], o la litografía de oxidación local mediante microscopia de fuerza atómica (AFM *atomic force microscopy*) [35], que es la técnica de fabricación empleada en este trabajo.

La fabricación de los motivos en la superficie del sustrato por técnicas de microfabricación puede introducir contaminantes y defectos que afectan negativamente a las propiedades ópticas de las nanoestructuras [36] y pueden llegar a competir con los motivos del grabado como lugares de nucleación preferente para las nanoestructuras. El desarrollo de un proceso tecnológico para la fabricación de SCQDs de InAs en sustratos grabados requiere la optimización de los procesos de fabricación y de preparación previa al crecimiento epitaxial para limitar la presencia de contaminantes y defectos en la superficie de la muestra.

- Crecimiento de capa *buffer* de GaAs

Procedimientos convencionales del crecimiento epitaxial pueden afectar negativamente a los motivos grabados para la nucleación de QDs. La desorción térmica convencional ( $T_S=600^\circ\text{C}$ ) del óxido nativo de GaAs no es compatible con el crecimiento en sustratos grabados debido a la degradación de la planitud de la

superficie y la evolución de los motivos grabados a temperaturas superiores a  $T_S=500^\circ\text{C}$  [37]. El crecimiento de una capa *buffer* inicial de GaAs produce una evolución de la forma y pérdida de profundidad de los motivos grabados que puede afectar fuertemente al proceso de nucleación de InAs [38,39]. El método de desorción del óxido superficial y los parámetros de crecimiento de GaAs sobre sustratos grabados deben optimizarse para preservar al máximo la geometría inicial de los motivos fabricados con el objeto de obtener la mayor selectividad posible durante el proceso de crecimiento de InAs. En particular será necesario limitar el espesor de la capa de GaAs y emplear bajas temperaturas de crecimiento. Esto implica que las nanoestructuras obtenidas sobre sustratos grabados estarán próximas a la superficie donde se fabricó el patrón y su eficiencia óptica puede verse negativamente afectada por los defectos e impurezas presentes en la misma. Esto remarca la importancia de la preparación y limpieza de los sustratos grabados para su posterior crecimiento epitaxial [40,41].

- Nucleación selectiva de InAs

La obtención de puntos cuánticos con control en su lugar de formación (SCQDs) se basa en conseguir crecimiento de InAs preferentemente en las posiciones predefinidas por los motivos del sustrato grabado. De esta forma, sólo en estas posiciones se producirá la formación de núcleos tridimensionales de InAs, esto es, de QDs de InAs. Se deben ajustar los parámetros de crecimiento para favorecer la migración e incorporación de In en el interior de los motivos grabados y la cantidad de In para evitar la formación de QDs fuera de estos motivos [29]. La cinética de crecimiento, junto con la geometría de los motivos, es determinante en el control del número de QDs formados (estadística de ocupación) en cada posición predefinida por el grabado [42].

### **1.3. Motivación del trabajo de tesis: Dispositivos semiconductores basados en puntos cuánticos (QDs)**

Desde el punto de vista tecnológico los puntos cuánticos (QDs) han adquirido un gran interés como candidatos para desarrollar y mejorar las propiedades de dispositivos

optoelectrónicos [43]. Las ventajas teóricamente descritas de la integración de QDs como región activa en dispositivos láser son una mayor estabilidad térmica y menor corriente umbral [44,45]. También se ha estudiado la integración de QDs en fotodetectores, fotodiodos o células fotovoltaicas de banda intermedia. Sin embargo, aunque actualmente ya existen comercialmente dispositivos láser basados en QDs [46], estos no han reemplazado a los dispositivos previos. En este sentido la investigación en la obtención de nanoestructuras semiconductoras con mayor uniformidad y control en la forma, tamaño y posición es un campo activo de investigación [2,7,31,47].

Un nuevo tipo de dispositivos ha surgido del estudio de los QDs. Son dispositivos que explotan las propiedades de un único QD y que tienen su mayor interés en el campo de las tecnologías de la información cuántica [48]. Los QDs pueden ser empleados para implementar qubits (*quantum bit* - unidad elemental de información cuántica). Por un lado el spin de un portador confinado en un QD presenta largo tiempo de coherencia y localización [48-50]. Por otro lado, se han desarrollado técnicas espectroscópicas de control de excitones que han avanzado en el uso de excitones en QDs como qubits [51-53]. Importantes avances experimentales han mostrado la realización de memorias cuánticas [54] o la implementación de operaciones lógicas cuánticas [55] en dispositivos de estado sólido con QDs integrados.

Un hecho que hace especialmente interesante a los QDs en el campo de la información cuántica es que pueden funcionar como una interfaz entre el procesamiento de información cuántica (qubits estáticos: portadores confinados en el QD) y la transmisión de información cuántica (qubits viajeros: fotones emitidos en las transiciones ópticas del QD) [54].

Los QDs son además muy interesantes como fuentes no clásicas de luz [56,57] ya que teóricamente son emisores de fotones individuales o de pares de fotones entrelazados. La recombinación radiativa de un excitón en un QD se produce con la emisión de un único fotón y la cascada radiativa biexcitón-excitón ha sido propuesta para la generación de pares de fotones entrelazados [58]. Se ha demostrado la

generación de fotones individuales [59,60] y de pares de fotones entrelazados [61,62] en QDs de InAs tanto con bombeo óptico como con inyección eléctrica.

La integración de nanoestructuras semiconductoras en microcavidades ópticas de alto factor de calidad [63] ha abierto nuevas posibilidades en las aplicaciones tecnológicas de nanoestructuras individuales explotando la interacción luz-materia en el régimen de la electrodinámica cuántica en cavidad (cQED, *cavity quantum electrodynamics*) [64] en dispositivos de estado sólido. Junto a los estudios fundamentales que exploran la naturaleza del acoplamiento luz-materia, tanto en régimen de acoplamiento débil como de acoplamiento fuerte [65-68], los fenómenos de acoplamiento de nanoestructuras en microcavidades ópticas permiten mejorar las prestaciones de dispositivos optoelectrónicos. Por ejemplo, el funcionamiento de un QD individual como fuente de fotones individuales o pares de fotones entrelazados puede mejorar de forma significativa explotando el efecto Purcell para incrementar la eficiencia de emisión de fotones [69,70]. La tasa de emisión de fotones de un QD en una microcavidad óptica, en virtud del efecto Purcell, se expresa como [71]:

$$\Gamma = \Gamma_0 \cdot F_p \cdot \left( \frac{\vec{E} \cdot \vec{\mu}}{|E_{max}| |\mu|} \right)^2 \cdot \left( \frac{1}{1 + 4Q^2(1 - \lambda_{QD}/\lambda_{cav})^2} \right) \quad F_p = \frac{3Q\lambda_{cav}^3}{4\pi^2 n^3 V_{eff}}$$

Donde  $\Gamma$  es la tasa de emisión de fotones en la microcavidad,  $\Gamma_0$  es la tasa de emisión de fotones en vacío y  $F_p$  es el llamado factor de Purcell, que depende únicamente de parámetros propios de la microcavidad óptica:  $n$ , índice de refracción del medio,  $\lambda_{cav}$ , longitud de onda del modo fotónico,  $V_{eff}$ , volumen modal efectivo y  $Q$ , factor de calidad de la cavidad, definido como  $\Delta\lambda_{cav}/\lambda_{cav}$ , donde  $\Delta\lambda_{cav}$  es la anchura espectral del modo fotónico.

El factor de Purcell  $F_p$  marca la cota superior al incremento en la tasa de emisión de fotones  $\Gamma/\Gamma_0 \leq F_p$ . Sin embargo, la tasa de emisión está afectada por dos factores que evalúan el solapamiento espacial y espectral de la emisión de la nanoestructura y el modo fotónico de la cavidad óptica:

El primer factor evalúa el solapamiento espacial.  $\vec{E}$  es el campo eléctrico asociado al modo fotónico y  $\vec{\mu}$  es el momento dipolar asociado al emisor (QD). El máximo

acoplamiento ocurrirá cuando la posición de la nanoestructura coincida con la de máxima intensidad del campo eléctrico asociado. En las microcavidades de cristal fotónico los modos ópticos están muy confinados y el campo decae rápidamente. Se ha estimado que se necesita una precisión de posicionamiento de la nanoestructura emisora con respecto a la posición de máxima intensidad del campo eléctrico asociado al modo óptico de la microcavidad de  $\sim 50\text{nm}$  para poder observar el efecto del acoplamiento experimentalmente [72].

El segundo término evalúa el solapamiento espectral. El máximo acoplamiento ocurre cuando la longitud de onda de emisión del QD,  $\lambda_{QD}$ , es igual que la longitud de onda del modo óptico,  $\lambda_{cav}$ . El valor de este término decae rápidamente cuando  $\lambda_{QD} \neq \lambda_{cav}$ . Así, es necesario que  $\lambda_{QD}$  coincida con la  $\lambda_{cav}$  del modo óptico. En este sentido se han desarrollado técnicas que permiten sintonizar mediante parámetros externos la posición espectral del modo fotónico de la cavidad para lograr la condición de máximo acoplamiento. El rango de sintonización máximo de estos métodos es aproximadamente de  $\sim 10\text{nm}$ , por lo que la distancia espectral entre la emisión del QD y el modo fotónico debe ser menor que este valor.

Los requisitos impuestos por esta nueva clase de dispositivos basados en nanoestructuras individuales como elemento activo muestran la necesidad de desarrollar procesos de fabricación de QDs con un alto control de su lugar de formación y de sus propiedades ópticas. Esta necesidad constituye la motivación de este trabajo de tesis. El crecimiento de QDs sobre sustratos grabados se ha constituido como la principal estrategia de fabricación de QDs con control en su lugar de formación [31]. El establecimiento de procesos de fabricación de QDs con control en posición [30,47] altamente reproducibles permitirá abordar la integración a nivel individual de nanoestructuras activas en microcavidades fotónicas, guías de onda o, más en general, circuitos fotónicos [73] en procesos escalables, donde el control en la posición de las nanoestructuras activas es un requisito indispensable.

## 1.4. Estructura del trabajo de tesis

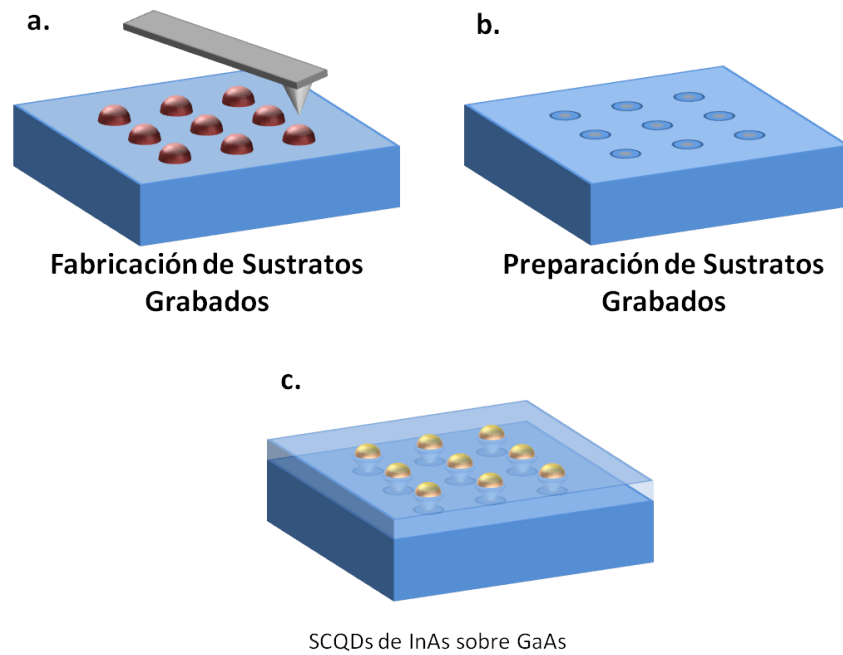
El objetivo de este trabajo de tesis es el desarrollo de procesos tecnológicos para la obtención de puntos cuánticos de InAs individuales con control en su lugar de formación, alta reproducibilidad y propiedades ópticas adecuadas para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos avanzados. En este trabajo se hace uso de la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE) para el crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) y de la técnica de oxidación local mediante microscopia de fuerzas atómicas (AFM) para la fabricación de estos sustratos.

Esta memoria de tesis seguirá el siguiente esquema:

- En el **Capítulo 2** se presentan las técnicas experimentales utilizadas en el trabajo: epitaxia por haces moleculares (MBE) como técnica de crecimiento epitaxial, microscopia de fuerzas atómicas (AFM) como técnica litográfica para la fabricación de los sustratos grabados y técnica de caracterización morfológica, y fotoluminiscencia (PL) para el estudio de las propiedades ópticas de las nanoestructuras fabricadas.
- En el **Capítulo 3** se presentan los resultados experimentales correspondientes al desarrollo de procesos de fabricación de puntos cuánticos con control en posición (SCQDs) de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001).

La Figura 1.8 presenta las etapas principales del proceso de fabricación de SCQDs de InAs abordado, que implica la fabricación de sustratos grabados mediante litografía de oxidación local por AFM (1.8.a), la preparación de estos sustratos para su posterior crecimiento epitaxial (1.8.b) y el crecimiento epitaxial mediante MBE (1.8.c,d). En este trabajo se ha estudiado el crecimiento de SCQDs de InAs sobre capas *buffer* de GaAs y el crecimiento de SCQDs apilados empleando nanoestructuras crecidas directamente en la intercara de recrecimiento como semilla de nucleación.

La reproducibilidad del proceso, el control de la estadística de ocupación en el grabado y la optimización de las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas son objetivos fundamentales en el desarrollo de procesos de fabricación de SCQDs de InAs para su posible aplicación en dispositivos.



### Crecimiento Epitaxial de SCQDs de InAs mediante MBE

Figura 1.8 Representación esquemática de las principales etapas de fabricación de SCQDs de InAs. Se muestra esquemáticamente la fabricación de sustratos grabados mediante litografía de oxidación local por AFM (a), la preparación de estos sustratos grabados (b) y el crecimiento de epitaxial mediante MBE de SCQDs de InAs sobre GaAs(c).

- En el **Capítulo 4** se presenta una estrategia tecnológica original para la integración de un QD de InAs en una microcavidad óptica de cristal fotónico basada en la utilización de la técnica de oxidación local por AFM y el recrecimiento epitaxial por MBE de estructuras fotónicas prefabricadas. Esta estrategia de fabricación ha sido desarrollada conjuntamente durante el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral y el trabajo de tesis doctoral del Dr. Iván Prieto [74].

La estrategia desarrollada se presenta esquemáticamente en la Figura 1.9. Se fabrica una epitaxia inicial que consiste en una capa sacrificial de AlGaAs y una lámina de GaAs (1.9.a). A continuación se fabrican microcavidades ópticas de cristal fotónico (1.9.b). Sobre las microcavidades fabricadas se emplea la litografía de oxidación local por AFM (1.9.c) para imponer el lugar de formación un QD de InAs en la posición óptima para lograr el acoplamiento entre la emisión de esta nanoestructura y el modo fotónico fundamental de la microcavidad óptica previamente fabricada.

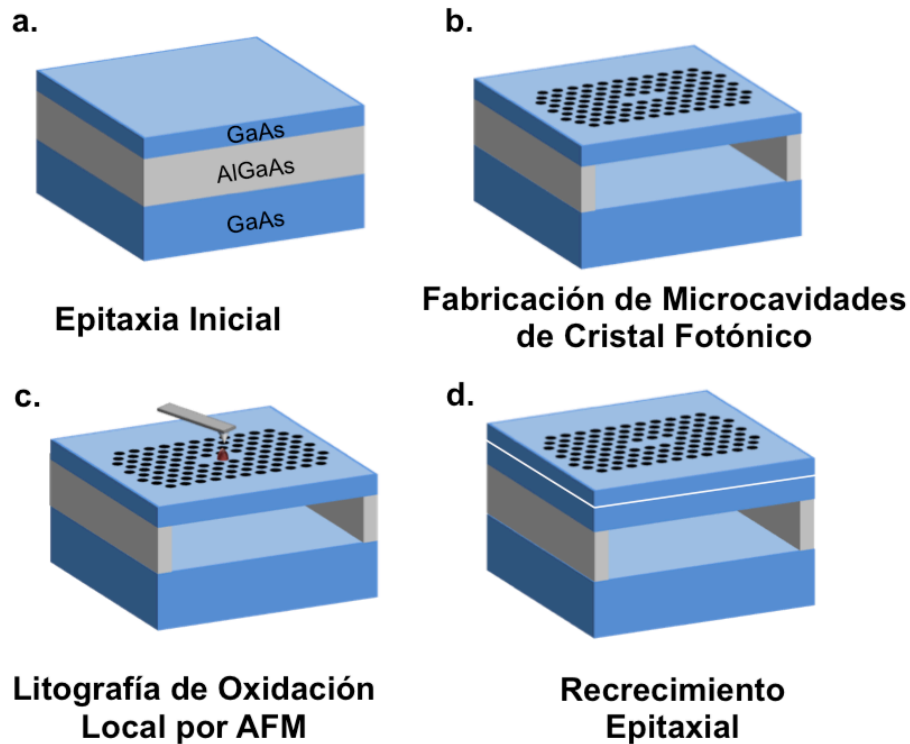


Figura 1.9 Representación esquemática de la estrategia de integración de un InAs SCQDs en microcavidades ópticas de cristal fotónico estudiada en este trabajo de tesis. Se muestra esquemáticamente la epitaxia inicial de partida (a), sobre la que se fabrican microcavidades ópticas de cristal fotónico (b), la etapa de litografía de oxidación local AFM (c) en que se definen las posiciones de formación de SCQDs de InAs y el recrecimiento epitaxial de la estructura (d).

Las estructuras prefabricadas son completadas en un proceso de recrecimiento epitaxial MBE (1.9.d), integrando un SCQD de InAs en la posición óptima predefinida por la oxidación local por AFM. Este proceso tiene como fin la integración determinista de un QD en una microcavidad óptica de cristal fotónico en la posición de máxima probabilidad de acoplamiento entre el QD y el modo fotónico.

- El **Capítulo 5** recoge las conclusiones finales del trabajo.



## 1.5. Referencias

- [1] Web MBE-IMM (CSIC), *Nanoestructuras Semicond. Sobre Substratos Grabados*, <http://www.imm-cnm.csic.es/mbe/?page=lineas&idlinea=2>
- [2] J. Martín Sánchez, Crecimiento selectivo de InAs sobre substratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local por AFM (Universidad Autónoma de Madrid, 2009).
- [3] K. F. Brennan, *Introduction to Semiconductor Devices: For Computing and Telecommunications Applications* (Cambridge University Press, 2005).
- [4] C. Weisbuch and B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications* (Elsevier, 1991).
- [5] L. Esaki and R. Tsu, Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors, *IBM J. Res. Dev.* **14**, 61–65 (1970).
- [6] D. Bimberg, M. Grundmann and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (John Wiley & Sons, 1999).
- [7] A. González Taboada, Control de forma, tamaño y composición de nanoestructuras de semiconductores III-V anillos y puntos cuánticos (Universidad Autónoma de Madrid, 2010).
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004).
- [9] A. Zrenner, A close look on single quantum dots, *J. Chem. Phys.* **112**, 7790–7798 (2000).
- [10] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (Pearson Education, 2003).
- [11] A. Schliwa, M. Winkelkemper and D. Bimberg, Impact of size, shape, and composition on piezoelectric effects and electronic properties of In(Ga)As/GaAs quantum dots, *Phys. Rev. B* **76**, 205324 (2007).
- [12] A. Wojs, P. Hawrylak, S. Fafard and L. Jacak, Electronic structure and magneto-optics of self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B* **54**, 5604–5608 (1996).
- [13] K. Teichmann, M. Wenderoth, H. Prüser, K. Pierz, H. W. Schumacher and R. G. Ulbrich, Harmonic Oscillator Wave Functions of a Self-Assembled InAs Quantum Dot Measured by Scanning Tunneling Microscopy, *Nano Lett.* **13**, 3571–3575 (2013).
- [14] C. Ngo and M. van Voorde, *Nanotechnology in a Nutshell* (Springer Science & Business Media, 2014).
- [15] R. Steffen, A. Forchel, T. L. Reinecke, T. Koch, M. Albrecht, J. Oshinowo and F. Faller, Single quantum dots as local probes of electronic properties of semiconductors, *Phys. Rev. B* **54**, 1510–1513 (1996).
- [16] A. Scherer and H. G. Craighead, Fabrication of small laterally patterned multiple quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1284–1286 (1986).
- [17] M. Bayer, O. Schilling, A. Forchel, T. L. Reinecke, P. A. Knipp, P. Pagnod-Rossiaux and L. Goldstein, Splitting of electronic levels with positive and negative angular momenta in InAs/InP quantum dots by a magnetic field, *Phys. Rev. B* **53**, 15810–15814 (1996).
- [18] K. Petter, T. Kipp, C. Heyn, D. Heitmann and C. Schüller, Fabrication of large periodic arrays of AlGaAs microdisks by laser-interference lithography and selective etching, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 592–594 (2002).
- [19] Z. M. Wang, *Self-Assembled Quantum Dots* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [20] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **198**, 205–216 (1949).

- [21] M. Volmer and A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Z Phys Chem* **119**, 277–301 (1926).
- [22] I. N. Stranski and L. Krastanov, Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander, *Sitzungsber Akad Wiss Wien Math-Naturwiss* **146**, 797–810 (1938).
- [23] J. Tersoff and F. K. LeGoues, Competing relaxation mechanisms in strained layers, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3570–3573 (1994).
- [24] D. J. Dunstan, Strain and strain relaxation in semiconductors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **8**, 337–375 (1997).
- [25] D. Leonard, M. Krishnamurthy, S. Fafard, J. L. Merz and P. M. Petroff, Molecular-beam epitaxy growth of quantum dots from strained coherent uniform islands of InGaAs on GaAs, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1063–1066 (1994).
- [26] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André and O. Vatel, Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 196–198 (1994).
- [27] W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M.-E. Pistol, L. Samuelson and L. R. Wallenberg, In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **33**, 423–471 (1996).
- [28] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, T. S. Jones, S. Malik, D. Childs and R. Murray, Effect of growth rate on the size, composition, and optical properties of InAs/GaAs quantum dots grown by molecular-beam epitaxy, *Phys. Rev. B* **62**, 10891–10895 (2000).
- [29] M. Grydlik, G. Langer, T. Fromherz, F. Schäffler and M. Brehm, Recipes for the fabrication of strictly ordered Ge islands on pit-patterned Si(001) substrates, *Nanotechnology* **24**, 105601 (2013).
- [30] O. G. Schmidt, *Lateral Alignment of Epitaxial Quantum Dots* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [31] H. Lan and Y. Ding, Ordering, positioning and uniformity of quantum dot arrays, *Nano Today* **7**, 94–123 (2012).
- [32] P. Atkinson, S. Kiravittaya, M. Benyoucef, A. Rastelli and O. G. Schmidt, Site-controlled growth and luminescence of InAs quantum dots using in situ Ga-assisted deoxidation of patterned substrates, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 101908 (2008).
- [33] A. Schramm, J. Tommila, C. Strelow, T. V. Hakkarainen, A. Tukiainen, M. Dumitrescu, A. Mews, T. Kipp and M. Guina, Large array of single, site-controlled InAs quantum dots fabricated by UV-nanoimprint lithography and molecular beam epitaxy, *Nanotechnology* **23**, 175701 (2012).
- [34] J. Y. Lee, M. J. Noordhoek, P. Smereka, H. McKay and J. M. Millunchick, Filling of hole arrays with InAs quantum dots, *Nanotechnology* **20**, 285305 (2009).
- [35] J. Martín-Sánchez, G. Muñoz-Matutano, J. Herranz, J. Canet-Ferrer, B. Alén, Y. González, P. Alonso-González, D. Fuster, ... F. Briones, Single Photon Emission from Site-Controlled InAs Quantum Dots Grown on GaAs(001) Patterned Substrates, *ACS Nano* **3**, 1513–1517 (2009).
- [36] P. Atkinson, O. G. Schmidt, S. P. Bremner and D. A. Ritchie, Formation and ordering of epitaxial quantum dots, *Comptes Rendus Phys.* **9**, 788–803 (2008).
- [37] S. Kiravittaya, H. Heidemeyer and O. G. Schmidt, Growth of three-dimensional quantum dot crystals on patterned GaAs (0 0 1) substrates, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **23**, 253–259 (2004).
- [38] J. Martín-Sánchez, P. Alonso-González, J. Herranz, Y. González and L. González, Site-controlled lateral arrangements of InAs quantum dots grown on GaAs(001) patterned substrates by atomic force microscopy local oxidation nanolithography, *Nanotechnology* **20**, 125302 (2009).

- [39] M. Helfrich, B. Terhalle, Y. Ekinici and D. M. Schaadt, Controlling structural properties of positioned quantum dots, *J. Cryst. Growth* **371**, 39–44 (2013).
- [40] J. Martín-Sánchez, Y. González, P. Alonso-González and L. González, Improvement of InAs quantum dots optical properties in close proximity to GaAs(001) substrate surface, *J. Cryst. Growth* **310**, 4676–4680 (2008).
- [41] J. Tommila, A. Tukiainen, J. Viheriälä, A. Schramm, T. Hakkarainen, A. Aho, P. Stenberg, M. Dumitrescu and M. Guina, Nanoimprint lithography patterned GaAs templates for site-controlled InAs quantum dots, *J. Cryst. Growth* **323**, 183–186 (2011).
- [42] J. Herranz, L. González, L. Wewior, B. Alén, D. Fuster and Y. González, Study of Growth Parameters for Single InAs QD Formation on GaAs(001) Patterned Substrates by Local Oxidation Lithography, *Cryst. Growth Des.* **15**, 666–672 (2014).
- [43] Z. M. Wang, *Quantum Dot Devices* (Springer Science & Business Media, 2012).
- [44] Y. Arakawa and H. Sakaki, Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939–941 (1982).
- [45] J. P. Reithmaier and A. Forchel, Recent advances in semiconductor quantum-dot lasers, *Comptes Rendus Phys.* **4**, 611–619 (2003).
- [46] QDLaser, Inc., [http://www.qdlaser.com/?page\\_id=1047](http://www.qdlaser.com/?page_id=1047)
- [47] S. Kiravittaya, A. Rastelli and O. G. Schmidt, Advanced quantum dot configurations, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 046502 (2009).
- [48] D. Loss and D. P. DiVincenzo, Quantum computation with quantum dots, *Phys. Rev. A* **57**, 120–126 (1998).
- [49] A. Imamoglu, Are quantum dots useful for quantum computation?, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **16**, 47–50 (2003).
- [50] E. Pazy, E. Biolatti, T. Calarco, I. D’Amico, P. Zanardi, F. Rossi and P. Zoller, Spin-based optical quantum computation via Pauli blocking in semiconductor quantum dots, *EPL Europhys. Lett.* **62**, 175 (2003).
- [51] H. Kamada and H. Gotoh, Quantum computation with quantum dot excitons, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, S392 (2004).
- [52] H. J. Krenner, S. Stufler, M. Sabathil, E. C. Clark, P. Ester, M. Bichler, G. Abstreiter, J. J. Finley and A. Zrenner, Recent advances in exciton-based quantum information processing in quantum dot nanostructures, *New J. Phys.* **7**, 184 (2005).
- [53] S. M. de Vasconcellos, S. Gordon, M. Bichler, T. Meier and A. Zrenner, Coherent control of a single exciton qubit by optoelectronic manipulation, *Nat. Photonics* **4**, 545–548 (2010).
- [54] R. J. Young, S. J. Dewhurst, R. M. Stevenson, P. Atkinson, A. J. Bennett, M. B. Ward, K. Cooper, D. A. Ritchie and A. J. Shields, Single electron-spin memory with a semiconductor quantum dot, *New J. Phys.* **9**, 365 (2007).
- [55] X. Li, Y. Wu, D. Steel, D. Gammon, T. H. Stievater, D. S. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi and L. J. Sham, An All-Optical Quantum Gate in a Semiconductor Quantum Dot, *Science* **301**, 809–811 (2003).
- [56] A. J. Shields, Semiconductor quantum light sources, *Nat. Photonics* **1**, 215–223 (2007).
- [57] A. Beveratos, I. Abram, J.-M. Gérard and I. Robert-Philip, Quantum optics with quantum dots, *Eur. Phys. J. D* **68**, 1–14 (2014).
- [58] O. Benson, C. Santori, M. Pelton and Y. Yamamoto, Regulated and Entangled Photons from a Single Quantum Dot, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2513–2516 (2000).

- [59] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale and Y. Yamamoto, Triggered Single Photons from a Quantum Dot, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1502–1505 (2001).
- [60] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie and M. Pepper, Electrically Driven Single-Photon Source, *Science* **295**, 102–105 (2002).
- [61] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie and A. J. Shields, A semiconductor source of triggered entangled photon pairs, *Nature* **439**, 179–182 (2006).
- [62] C. L. Salter, R. M. Stevenson, I. Farrer, C. A. Nicoll, D. A. Ritchie and A. J. Shields, An entangled-light-emitting diode, *Nature* **465**, 594–597 (2010).
- [63] K. J. Vahala, Optical microcavities, *Nature* **424**, 839–846 (2003).
- [64] S. Haroche and D. Kleppner, Cavity Quantum Electrodynamics, *Phys. Today* **42**, 24–30 (2008).
- [65] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin and D. G. Deppe, Vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity, *Nature* **432**, 200–203 (2004).
- [66] K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, S. Fält, E. L. Hu and A. Imamoglu, Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot–cavity system, *Nature* **445**, 896–899 (2007).
- [67] J. P. Reithmaier, G. Sęk, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, ... A. Forchel, Strong coupling in a single quantum dot–semiconductor microcavity system, *Nature* **432**, 197–200 (2004).
- [68] C. Böckler, S. Reitzenstein, C. Kistner, R. Debusmann, A. Löffler, T. Kida, S. Höfling, A. Forchel, ... J. M. Gérard, Electrically driven high-Q quantum dot-micropillar cavities, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 091107 (2008).
- [69] E. Purcell, Spontaneous emission probabilities at radio frequencies, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
- [70] M. Kaniber, A. Kress, A. Laucht, M. Bichler, R. Meyer, M.-C. Amann and J. J. Finley, Efficient spatial redistribution of quantum dot spontaneous emission from two-dimensional photonic crystals, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061106 (2007).
- [71] J.-M. Gerard and B. Gayral, Strong Purcell Effect for InAs Quantum Boxes in Three-Dimensional Solid-State Microcavities, *J. Light. Technol.* **17**, 2089 (1999).
- [72] T. Sünner, C. Schneider, M. Strauß, A. Huggenberger, D. Wiener, S. Höfling, M. Kamp and A. Forchel, Scalable fabrication of optical resonators with embedded site-controlled quantum dots, *Opt. Lett.* **33**, 1759–1761 (2008).
- [73] J. L. O’Brien, A. Furusawa and J. Vučković, Photonic quantum technologies, *Nat. Photonics* **3**, 687–695 (2009).
- [74] I. Prieto González, Design, fabrication and characterization of photonic crystals for cavity quantum electrodynamics enhanced devices (Universidad Autónoma de Madrid, 2014).

## Capítulo 2. – Técnicas Experimentales

---

2.1. Epitaxia por haces moleculares (MBE)	26
2.1.1. Descripción de la técnica	26
2.1.2. Laboratorio de epitaxia por haces moleculares en IMM-CSIC	29
2.1.3. Cinética de crecimiento de GaAs(001) por MBE	33
2.1.4. Caracterización <i>in situ</i> mediante difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)	35
2.1.5. Procedimientos de calibrado	38
2.1.5.1. Calibrado de la velocidad de crecimiento de Ga ( $r_g(\text{Ga})$ )	38
2.1.5.2. Calibrado de la velocidad de crecimiento de In ( $r_g(\text{In})$ )	39
2.1.5.3. Calibrado del flujo equivalente de As ( $F_{\text{eq}}(\text{As})$ )	40
2.1.5.4. Calibrado de temperatura del sustrato ( $T_s$ )	42
2.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	43
2.2.1. Descripción de la técnica	44
2.2.2. Nanofabricación mediante AFM	49
2.2.2.1. Litografía de oxidación local mediante AFM	49
2.2.3. Sistema de microscopía de fuerzas atómicas en IMM-CSIC	52
2.3. Fotoluminiscencia (PL)	53
2.3.1. Microfotoluminiscencia ( $\mu\text{PL}$ ) confocal	54
2.3.2. Laboratorio de caracterización óptica en IMM-CSIC	56
2.3.3. Fotoluminiscencia de puntos cuánticos (QDs)	58
2.4. Referencias	61

---

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales empleadas en la realización de este trabajo de tesis.

En primer lugar, se presenta la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*), empleada en el crecimiento de todas las muestras estudiadas en este trabajo. Se describen los equipos del laboratorio de epitaxia de

semiconductores de IMM-CSIC. Se introduce la cinética de crecimiento de GaAs(001) por MBE, la técnica de caracterización *in situ* mediante difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED, *reflection high energy electron diffraction*) y los procedimientos de calibrado utilizados para determinar la velocidad de crecimiento de Ga ( $r_g(\text{Ga})$ ), la velocidad de crecimiento de In ( $r_g(\text{In})$ ), el flujo de As ( $F_{eq}(\text{As})$ ) y la temperatura del sustrato ( $T_s$ ).

A continuación, se presenta la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, *atomic force microscopy*), técnica que se ha empleado en este trabajo de tesis tanto en la fabricación de los sustratos grabados utilizados para el crecimiento de nanoestructuras con control en posición como para la caracterización morfológica de las muestras fabricadas. Se introducen los conceptos básicos de la microscopía de fuerzas atómicas, los principales modos de operación y la técnica de litografía de oxidación local. Se incluye una descripción del sistema AFM utilizado en este trabajo.

La sección final de este capítulo presenta las técnicas de caracterización óptica por fotoluminiscencia (PL, *photoluminescence*). Se presenta la técnica de microfotoluminiscencia ( $\mu\text{PL}$ ) confocal, que nos permite estudiar las propiedades ópticas de una única nanoestructura. Se describe el equipo disponible en el laboratorio de caracterización óptica de IMM-CSIC.

## **2.1. Epitaxia por haces moleculares (MBE)**

### **2.1.1. Descripción de la técnica**

El impulso de la nanotecnología está asociado al desarrollo de sofisticadas técnicas de fabricación que dan acceso a las escalas donde nuevos fenómenos físicos cobran relevancia. En el caso del crecimiento cristalino de materiales semiconductores, la epitaxia por haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) permite el crecimiento de capas cristalinas con control del espesor a nivel de la monocapa atómica (ML, *monolayer*) y la fabricación de estructuras avanzadas para el estudio de la física de semiconductores en la escala nanométrica.

El desarrollo de la técnica MBE comienza en la década 1970 con los trabajos de Alfred Y. Cho [1]. La interacción de haces moleculares o atómicos con la superficie de un sustrato en un entorno de ultra alto vacío (UHV, *ultra high vacuum*) permite el crecimiento de capas epitaxiales de semiconductor de alta calidad cristalina con un control preciso del espesor y la composición. Los haces moleculares son generados en células de efusión a partir de materiales de alta pureza. En UHV el flujo se mantiene en régimen molecular, esto es, el recorrido libre medio de las moléculas es mayor que las dimensiones de la cámara de vacío, concretamente la dimensión relevante en un reactor MBE es la distancia entre las células de efusión y el sustrato. Por tanto los haces moleculares son altamente direccionales, no interaccionan antes de alcanzar el sustrato y además pueden ser interrumpidos de forma rápida y controlada mediante pantallas en las células de efusión [2].

Desde su desarrollo inicial, la técnica MBE ha impulsado la investigación en el campo de los semiconductores y el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [3]. Hoy en día es usada en el crecimiento de semiconductores elementales del grupo IV (Si, Ge) y semiconductores compuestos III-V (GaAs, AlAs, InAs, GaP, AlP, InP, GaSb, AlSb, InSb, GaN, AlN, InN) y II-VI (ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe) entre otros materiales.

El crecimiento mediante MBE de materiales semiconductores III-V, familia a la que pertenecen los semiconductores estudiados en este trabajo de tesis, se basa en los principios del método conocido como método de las tres temperaturas de Günther [4]. Los semiconductores III-V presentan una alta tasa de disociación en su evaporación y a una temperatura dada el elemento III tiene presiones de vapor mucho menores que el elemento V. Por esto deben emplearse células de efusión independientes para cada elemento (III: Ga, In o Al y V: As, P o Sb) y se debe cumplir la condición  $T_V < T_S < T_{III}$ , donde  $T_S$ ,  $T_{III}$  y  $T_V$  se refieren respectivamente a la temperatura del sustrato, de la fuente de elemento III y de la fuente de elemento V. En estas condiciones todos los átomos de elemento III condensan en la superficie del sustrato. En cambio, los átomos de elemento V son reevaporados si no son incorporados a la red cristalina del material. Es decir, si se suministra elemento V en exceso, en relación al flujo de elemento III, la estequiometría de la capa depositada se mantiene ya que el exceso de elemento V puede ser reevaporado. En cambio, si se suministra elemento V en defecto, respecto al

flujo de elemento III, el exceso de elemento III no incorporado no puede ser reevaporado, dando lugar a la formación de gotas (*droplets*) metálicas de elemento III en la superficie del sustrato.

Frente a otras técnicas de epitaxia, la técnica MBE presenta características que hacen posible fabricar estructuras de alta calidad cristalina con perfiles de composición y dopado bien definidas [5,6]. El crecimiento MBE se lleva a cabo a baja velocidad ( $r_g$ , *growth rate*), habitualmente en el rango  $r_g=0.01\text{-}1\text{ML/s}$  por lo que tiempo de apertura y cierre de las pantallas de las células de efusión ( $<<1\text{s}$ ) es menor que el tiempo de crecimiento de una ML de material, lo que permite controlar el espesor de las capas a nivel de ML. Junto a esto, la moderada temperatura de crecimiento en MBE reduce los problemas de interdifusión de elementos o dopantes, frente a otras técnicas en las que se utilizan temperaturas de crecimiento más altas. El crecimiento MBE permite fabricar capas epitaxiales de alta pureza. Para esto el tiempo de recubrimiento de la superficie del sustrato a partir del gas residual debe ser mayor que el tiempo de crecimiento de una ML de material epitaxial. A esto contribuye el entorno UHV en que se desarrolla el crecimiento y el bajo coeficiente de incorporación en el semiconductor de las especies presentes en el gas residual [6]. El mantenimiento del reactor MBE es crítico para mantener baja la presión de gas residual ( $<10^{-10}\text{Torr}$ ) y evitar que especies reactivas que pueden incorporarse en las capas epitaxiales formen parte del gas residual. Por último, una característica fundamental del crecimiento MBE es la posibilidad de utilizar técnicas de caracterización *in situ*. De este modo el crecimiento puede ser monitorizado en tiempo real permitiendo el estudio de los procesos de crecimiento y, por tanto, el ajuste de los parámetros de crecimiento. Particularmente la técnica de difracción de electrones reflejados de alta energía en incidencia rasante (RHEED, *reflection high energy electron diffraction*) está estrechamente ligada al desarrollo de esta técnica y está integrada en los equipos MBE desde sus inicios [7]. En la sección 2.1.4 se presentará esta técnica.



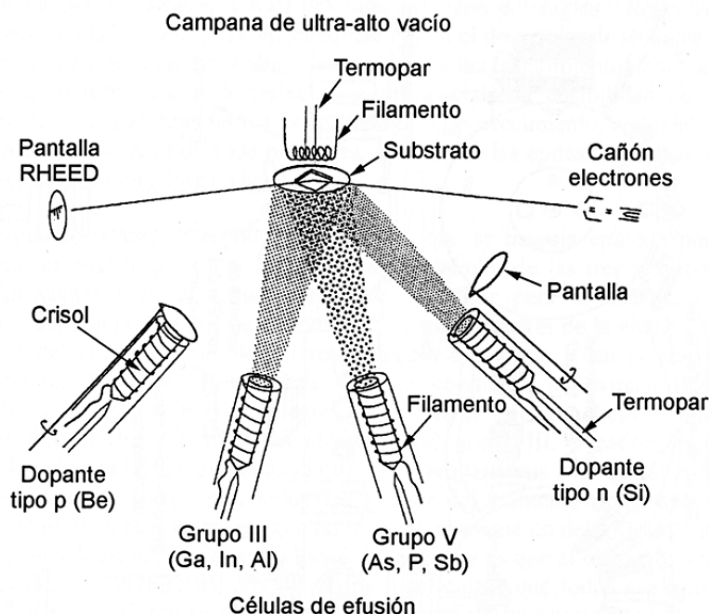


Figura 2.1 Esquema del interior de un reactor MBE durante el crecimiento epitaxial de un semiconductor compuesto III-V. Se muestran las células de efusión de los elementos del grupo III, grupo V y dopantes, con los filamentos de caldeo, termopares y pantallas. El sustrato se sitúa en el horno, que cuenta con el filamento de caldeo y el termopar para el control de temperatura. El sistema RHEED consta de un cañón de electrones y una pantalla fosforescente para observar el patrón de difracción de la superficie de la muestra.

La Figura 2.1 muestra un esquema del interior de un reactor de crecimiento por MBE. El crecimiento tiene lugar en un entorno UHV. Se muestran las células de efusión de elemento III, elemento V y dopantes con sus pantallas para la interrupción a voluntad del haz. El sustrato se calienta en un horno con un filamento de caldeo. El horno y todas las células cuentan con termopares para la medida de temperatura. El esquema incluye el sistema RHEED como técnica de caracterización *in situ*, con un cañón de electrones que genera un haz de electrones de alta energía que incide casi rasante en la superficie de la muestra en crecimiento y una pantalla fosforescente que permite observar el patrón de difracción de la superficie de la muestra.

### 2.1.2. Laboratorio de epitaxia por haces moleculares en IMM-CSIC

En esta sección se describen los equipos de MBE existentes en el IMM-CSIC. El laboratorio de epitaxia de semiconductores compuestos III-V cuenta con tres reactores MBE: un equipo comercial RIBER Compact21E y dos reactores MBE conectados entre sí sin romper vacío, que han sido diseñados y parcialmente construidos en el IMM-CSIC. Nos referiremos a cada uno de estos dos reactores como MBE2 y MBE3.

El equipo RIBER Compact21E cuenta con células de efusión Ga, Al, In, As, Be y Si. Este equipo es óptimo para el crecimiento de material con gran uniformidad en obleas de hasta 2" de diámetro.

La Figura 2.2 muestra el esquema de los equipos de epitaxia conectados entre sí: MBE2 y MBE3. Consta de dos reactores de crecimiento, precámaras para cada reactor y esclusas para la carga de muestras sin necesidad de romper vacío en el reactor. Una cámara intermedia conecta ambos sistemas y permite el intercambio en vacío de muestras entre los dos reactores. Todas las cámaras se conectan con compuertas que permiten aislar cada cámara.

Los reactores están equipados con bombas iónicas, paneles criogénicos para LN2 y equipos de sublimación de filamentos de Ti, que permiten alcanzar con refrigeración de LN2 una presión base en el rango  $10^{-10}$  Torr. Las precámaras cuentan con bombas iónicas independientes. La transferencia de muestras al reactor se realiza en la precámara de cada reactor mediante una barra de transferencia acoplada al horno y la precámara permanece conectada al reactor durante el crecimiento epitaxial. La esclusa para la carga de muestras cuenta con una bomba turbomolecular y rotatoria. Tras el proceso de carga de nuevos sustratos se alcanza en la esclusa una presión  $P \approx 2 \cdot 10^{-8}$  Torr al cabo de 12 horas.

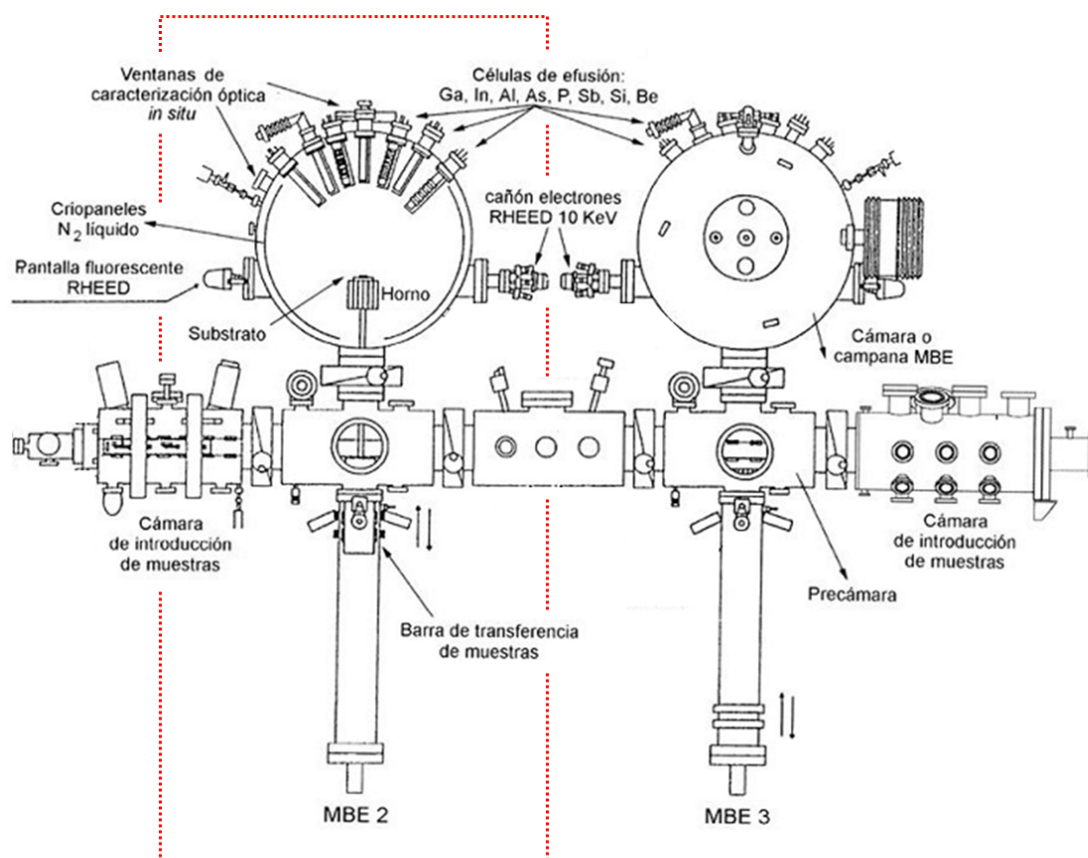


Figura 2.2 Esquema de los equipos de epitaxia MBE2 y MBE3 en el IMM-CSIC.

El equipo MBE2, utilizado en el crecimiento de todas las muestras estudiadas en este trabajo de tesis, cuenta con células de elemento III: Ga, In y Al; elemento V: As y Sb; dopantes: Si (tipo n) y Be (tipo p); y un *cracker* de H<sub>2</sub>. Todas las células cuentan con termopares que nos permiten conocer su temperatura. Un sistema de control (software+hardware Epimax [8]) permite ajustar las temperaturas de las células de efusión y el horno al valor deseado y controlar de forma programada la apertura y cierre de las pantallas, que son controladas con actuadores neumáticos que permiten un tiempo de apertura y cierre de  $\sim 0.1$ s. Un manómetro móvil tipo Bayard-Alpert permite medir la presión durante el crecimiento y se emplea para la medida de los flujos moleculares en términos de presión equivalente de haz (BEP, *beam equivalent pressure*) cuando está en la posición de crecimiento de la muestra.

Las células de elemento III y dopantes tienen un diseño similar. Contienen crisoles de nitruro de boro pirolítico (PBN, *pyrolytic boron nitride*) donde se encuentran los materiales de alta pureza. El material es calentado empleando resistencias de caldeo

que rodean el crisol. Crisol y filamentos están rodeados por pantallas de tantalio para apantallar la radiación térmica y están refrigeradas por agua. La célula de As ha sido diseñada especialmente por el Prof. Fernando Briones en IMM-CSIC. Con esta célula se consigue una relación de flujo entre posiciones de apertura (ON) y cierre (OFF)  $\Phi_{\text{ON}}/\Phi_{\text{OFF}} \approx 200$  con un tiempo de apertura/cierre de  $\sim 0.1\text{s}$ . Cuenta con un *cracker* que puede ser usado para disociar los tetrámeros  $\text{As}_4$  en dímeros  $\text{As}_2$  que consiste en un filamento independiente de la resistencia de caldeo situado en la boca de la célula. Con una alta intensidad de corriente circulando por este filamento ( $I \approx 7\text{A}$ ) se logra la ruptura térmica (*cracking*) de  $\text{As}_4$  en  $\text{As}_2$ , mientras que con baja intensidad de corriente ( $I \approx 2\text{A}$ ) actúa impidiendo la condensación de material en la boca de la célula, sin disociar los tetrámeros. Así, la célula de As permite trabajar con flujos de  $\text{As}_2$  y  $\text{As}_4$ . La célula de Sb, no empleada en este trabajo de tesis, es un diseño especial para reducir la condensación de Sb en la boca de la célula [9]. Está equipada con *cracker* para poder trabajar con dímeros  $\text{Sb}_2$  o tetrámeros  $\text{Sb}_4$ .

El horno para el caldeo del sustrato está acoplado a la barra de transferencia de muestras. El control de temperatura y potencia de caldeo en el horno es análogo al de las células de efusión.

El equipo MBE2 también cuenta con un *cracker* de  $\text{H}_2$ , empleado en este trabajo de tesis para la eliminación del óxido superficial en los sustratos grabados. El *cracker* ha sido diseñada en el grupo MBE del IMM-CSIC. El *cracker* de  $\text{H}_2$  produce H atómico en un capilar que es bombardeado por electrones y alcanza alta temperatura ( $>1400^\circ\text{C}$ ) para producir la ruptura térmica (*cracking*) de la molécula  $\text{H}_2$ . Disponer de una fuente de H atómico en el sistema de crecimiento nos permite llevar a cabo la desorción del óxido superficial de sustratos GaAs(001) a baja temperatura (comparada con la temperatura de desorción térmica convencional ( $T_s=600^\circ\text{C}$ )) mediante la reducción de especies constituyentes del óxido superficial a especies con menor temperatura de desorción [10].

La cámara de crecimiento está equipada con un sistema RHEED con un cañón de electrones de 10kV. Un sistema de video captura la imagen del patrón de difracción RHEED formado en la pantalla fosforescente. Las imágenes son analizadas mediante

software propio desarrollado por el Dr. David Fuster, miembro del grupo MBE del IMM-CSIC. Una ventana permite acceder ópticamente a la superficie de la muestra en crecimiento para la implementación de técnicas ópticas de caracterización *in situ*, como reflectancia diferencial [11,12], medidas de deflexión para estudios *in situ* de la evolución de la tensión acumulada durante el crecimiento epitaxial de sistemas heteroepitaxiales [13,14] o medidas de dispersión de luz (LLS, *laser light scattering*) para conocer *in situ* la evolución de la morfología del frente de crecimiento [14].

### 2.1.3. Cinética de crecimiento de GaAs(001) por MBE

A continuación describiremos brevemente la cinética de crecimiento de GaAs(001) mediante MBE dado que es el sustrato epitaxial empleado en este trabajo de tesis. Este material fue el primer compuesto crecido mediante MBE [7,15] y ha sido ampliamente estudiado [16,17]. La estructura cristalina de GaAs es una red tipo zinc-blenda que consiste en dos redes cúbicas centradas en las caras (FCC, *face centered cubic*) interpenetradas y desplazadas una respecto a la otra  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ , donde  $a$  es el parámetro de red [18]. Cada red FCC está ocupada bien por átomos de Ga bien por átomos de As. En la orientación (001) presenta planos alternos de Ga y As.

El crecimiento epitaxial en MBE tiene lugar en la superficie del sustrato a partir de las especies atómicas y moleculares generadas en las células de efusión. Diversos procesos cinéticos están involucrados en el crecimiento MBE [9,19]. Entre ellos, los más importantes son:

- Adsorción de las especies atómicas y moleculares que alcanzan la superficie del sustrato.
- Migración superficial y disociación de las moléculas adsorbidas.
- Incorporación de los átomos en la red cristalina del sustrato o de la capa epitaxial.
- Desorción térmica de las especies no incorporadas.

La Figura 2.3 muestra el modelo establecido para la cinética de crecimiento de GaAs(001) a partir de los experimentos de espectroscopia de haces modulados realizados por C. T. Foxon y B. A. Joyce en los años 1970 [20-22]. En condiciones

convencionales de crecimiento, en exceso de As, los átomos de Ga presentan un coeficiente de incorporación igual a la unidad hasta una temperatura  $T_s=620^\circ\text{C}$ . Las moléculas de  $\text{As}_4$  alcanzan la superficie y forman un estado precursor móvil con una baja energía de migración. La incorporación de átomos de As a la red requiere una reacción de segundo orden con dos pares de átomos de Ga; dos moléculas de  $\text{As}_4$  se disocian en cuatro moléculas  $\text{As}_2$ , dos de ellas reaccionan con los dos pares de átomos de Ga incorporándose a la capa epitaxial y las dos restantes reaccionan entre sí formando una nueva molécula  $\text{As}_4$  que es desorbida de la superficie [16].

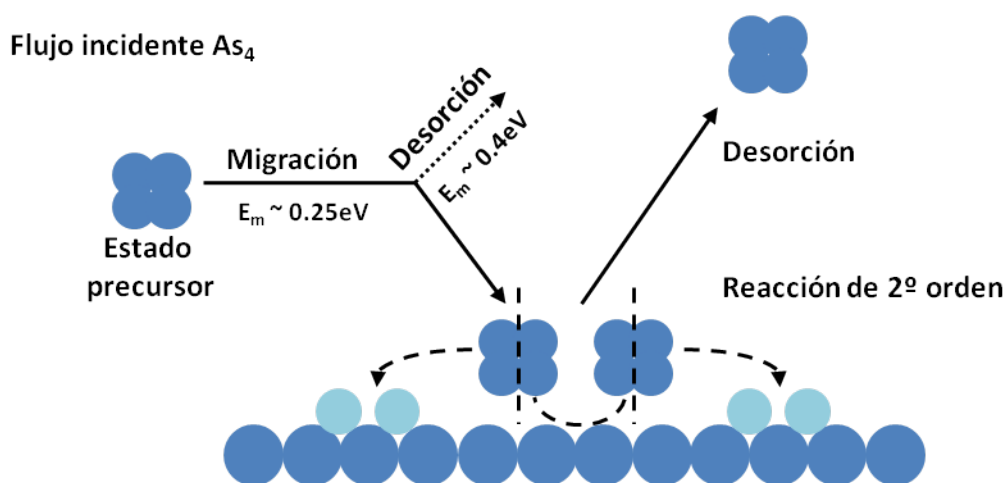


Figura 2.3 Representación esquemática de la cinética de crecimiento de GaAs(001) por MBE con Ga y  $\text{As}_4$ , según el modelo de Foxon y Joyce. Figura adaptada de la referencia [16].

Los procesos cinéticos involucrados en el crecimiento epitaxial tienen lugar en la superficie del sustrato. Las capas superficiales se reorganizan respecto al ordenamiento cristalino que presenta el material masivo (*bulk*) originando una reconstrucción superficial. La reconstrucción superficial es la estructura que minimiza la energía superficial, dentro de las cinéticamente accesibles, y debe estar electrónicamente auto compensada. Los parámetros de crecimiento (temperatura del sustrato y flujos de elementos III y V) determinarán la reconstrucción más estable en cada caso. Las reconstrucciones relevantes en el crecimiento de GaAs(001) dentro de los parámetros de crecimiento empleados en este trabajo son GaAs(001)-(2x4) y GaAs(001)-c(4x4). Son reconstrucciones estabilizadas en As, con un recubrimiento de hasta 0.75 ML de As en el caso (2x4) y de hasta 1.75 ML de As en el caso c(4x4) [23]-[25]. En la Figura 2.4 se muestran las fases principales de las reconstrucciones GaAs(001)-(2x4) y GaAs(001)-c(4x4).

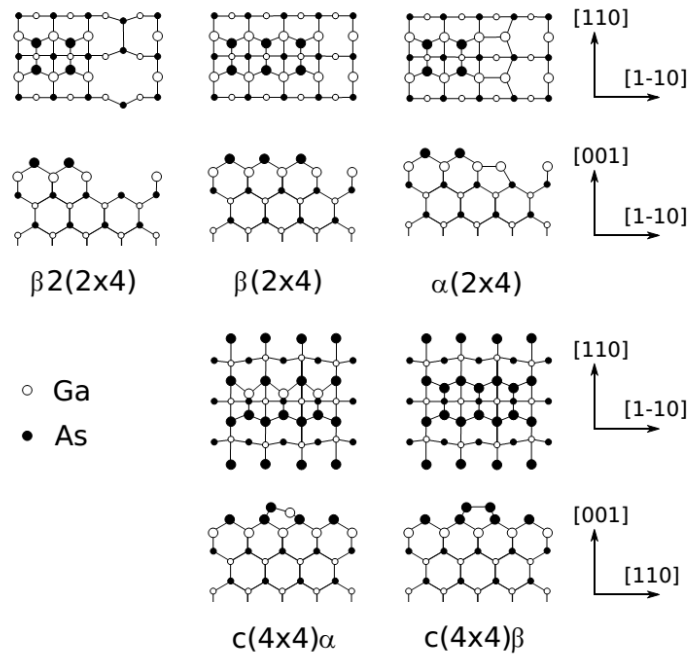


Figura 2.4 Celda unidad de las fases más importantes de las reconstrucciones (2x4) y c(4x4) de la superficie GaAs (001). Figura adaptada de la referencia [25].

#### 2.1.4. Caracterización *in situ* mediante difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)

La capacidad para implementar técnicas de caracterización *in situ* para monitorizar en tiempo real el crecimiento epitaxial es una de las características más ventajosas de los equipos MBE. Entre las técnicas de caracterización *in situ*, la técnica RHEED ha estado ligada al crecimiento MBE desde sus inicios [7]. Es una técnica que proporciona información en tiempo real del estado de la superficie y del crecimiento epitaxial sin interferir con los haces moleculares. Un sistema de RHEED consta de un cañón de electrones de alta energía (en el rango 10-50kV) que genera un haz de electrones que incide en la superficie de la muestra de forma casi rasante (bajo un ángulo de incidencia en el rango 0-3°). Los electrones son difractados por los átomos en la superficie generando un patrón de difracción característico que puede ser observado en una pantalla fosforescente. Un ángulo de incidencia bajo implica que los electrones no penetran en el material más que algunas capas atómicas de modo que la información obtenida corresponde al estado de la superficie de la muestra. Un sistema de video captura la imagen para su análisis. La Figura 2.5 presenta la construcción geométrica del patrón de difracción en la técnica RHEED. La superficie del sustrato

puede considerarse como una red de difracción bidimensional, cuya red recíproca está formada por barras infinitas perpendiculares al plano de la muestra. La intersección de estas barras con la esfera de Ewald, cuyo radio es igual al módulo del vector de onda de los electrones incidentes  $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda_i$ , marca los máximos de difracción. En esos puntos se satisface la condición  $\vec{k} - \vec{k}_i = \vec{G}$ , donde  $\vec{k}$  es el vector de onda de los electrones dispersados y  $\vec{G}$  es un vector arbitrario de la red recíproca, y se cumple  $|\vec{k}| = |\vec{k}_i|$  [26,27]. Esta condición se cumple en un conjunto de puntos distribuidos en un semicírculo sobre la esfera de Ewald. En la práctica los patrones presentan barras de cierto grosor, no exactamente puntos, que son resultado de que los electrones incidentes presentan variaciones de energía y que las superficies de las muestras no son perfectamente planas y pueden presentar escalones y cierto desorden.

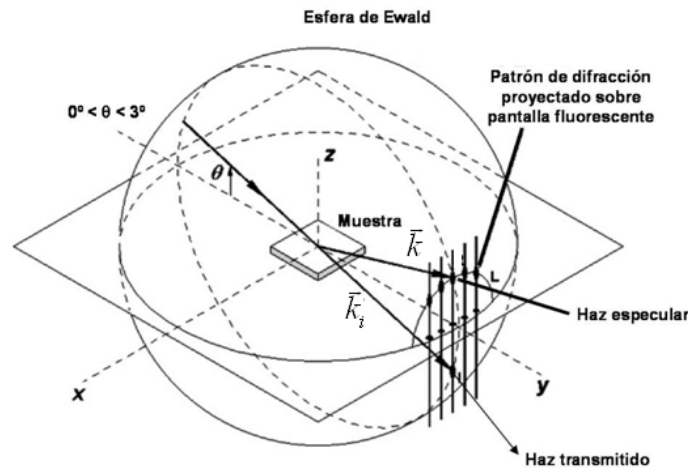


Figura 2.5 Construcción geométrica del patrón de difracción RHEED. Los electrones inciden en la muestra con un vector de onda  $\vec{k}_i$  y son dispersados en la superficie con vectores de onda  $\vec{k}$ . La condición de difracción se satisface en los puntos de intersección de la esfera de Ewald con la barras de la red recíproca. Figura tomada de la memoria de tesis doctoral del Dr. Javier Martín Sánchez [28], a partir de la referencia [27].

La técnica RHEED proporciona información muy útil en la preparación de los sustratos y en el crecimiento de las capas epitaxiales. Por un lado permite identificar la reconstrucción superficial del sustrato dado que cada reconstrucción tiene asociado un patrón de difracción RHEED característico. Además, como veremos más adelante, las transiciones entre diferentes reconstrucciones superficiales, bajo condiciones controladas, son un buen punto de referencia para el calibrado de temperatura de la muestra en un sistema MBE. Por otro lado, la medida de velocidad de crecimiento,



mediante las oscilaciones del haz especular del patrón de difracción RHEED, es una herramienta fundamental en el calibrado de un sistema de MBE [29]. La Figura 2.6 presenta esquemáticamente el método de medida de velocidad de crecimiento. Partiendo de una superficie de sustrato plano se observa un máximo de intensidad del haz especular. A medida que se crece material, la intensidad del haz especular disminuye, asociado a la formación de islas bidimensionales en la superficie que dispersan el haz especular. La intensidad alcanza un mínimo con la máxima densidad de islas bidimensionales, aproximadamente con un recubrimiento de la superficie de 0.5ML. A partir de este punto, la intensidad del haz especular aumenta con el recubrimiento hasta recuperar el máximo al completar 1ML, en que recuperamos la condición inicial. Así la intensidad del haz especular oscila de forma periódica, con un periodo de oscilación que es igual al tiempo de formación de 1ML. En la práctica, se observa un amortiguamiento de las oscilaciones que habitualmente se atribuye a diferencias de fase en la cinética de crecimiento en diferentes zonas de la superficie del sustrato, que resultan en una pérdida de coherencia de los haces difractados. Parte del material depositado puede comenzar a formar una nueva capa atómica sin que se haya completado completamente la capa atómica previa [30].

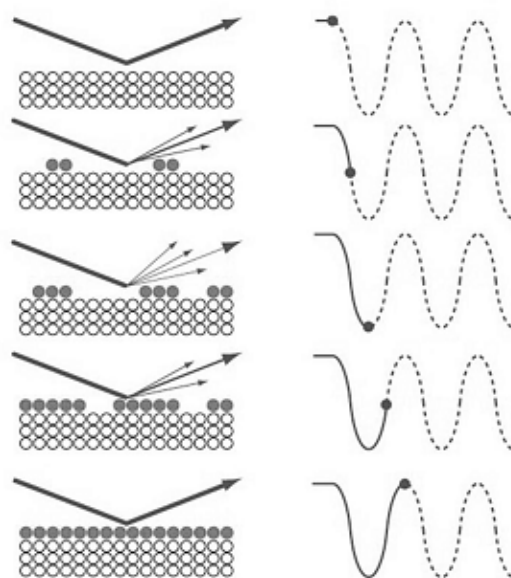


Figura 2.6 Representación esquemática de la oscilación del haz especular del patrón de difracción RHEED en el crecimiento epitaxial de 1ML. Estas oscilaciones constituyen el método más habitual para la medida de las velocidades de crecimiento en MBE. Figura tomada de la memoria de tesis doctoral de Javier Martín Sánchez [28].

### 2.1.5. Procedimientos de calibrado

En esta sección se presentan los procedimientos, habituales en el laboratorio de epitaxia de semiconductores compuestos III-V en IMM-CSIC, que se han empleado en este trabajo de tesis para el calibrado de las velocidades de crecimiento  $r_g$  y de la temperatura de sustrato  $T_s$ .

#### 2.1.5.1. Calibrado de la velocidad de crecimiento de Ga ( $r_g(\text{Ga})$ )

La velocidad de crecimiento de Ga  $r_g(\text{Ga})$  sobre GaAs(001) se calibra monitorizando las oscilaciones RHEED durante el crecimiento de GaAs en condiciones de crecimiento convencionales estabilizado en exceso de As. En estas condiciones, el coeficiente de incorporación (*sticking coefficient*) de Ga es 1, es decir, todos los átomos de Ga que alcanzan la superficie del sustrato son incorporados a la capa epitaxial y el periodo de oscilación del haz especular del patrón de difracción RHEED corresponde al tiempo de formación de 1ML de GaAs. La Figura 2.7 presenta las oscilaciones RHEED registradas para una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{Ga})=0.5\text{ML/s}$  con una presión de  $\text{As}_4$   $P(\text{As}_4)=6.4\cdot 10^{-6}\text{Torr}$  y temperatura de sustrato  $T_s=570^\circ\text{C}$ , condiciones típicas para el calibrado en el equipo MBE2 (2.7.a). Se muestra también la curva de calibración de la célula de Ga en el equipo MBE2 del laboratorio IMM-CSIC (2.7.b). En un gráfico logarítmico se representa la velocidad  $r_g(\text{Ga})$  (expresada en ML/s) frente a la inversa de la temperatura de la célula  $T_{\text{Ga}}$ . La velocidad de crecimiento es proporcional al flujo de elemento III, que depende exponencialmente de la inversa de la temperatura, de modo que se obtiene una recta en este gráfico. La pendiente de la recta es característica de cada material.

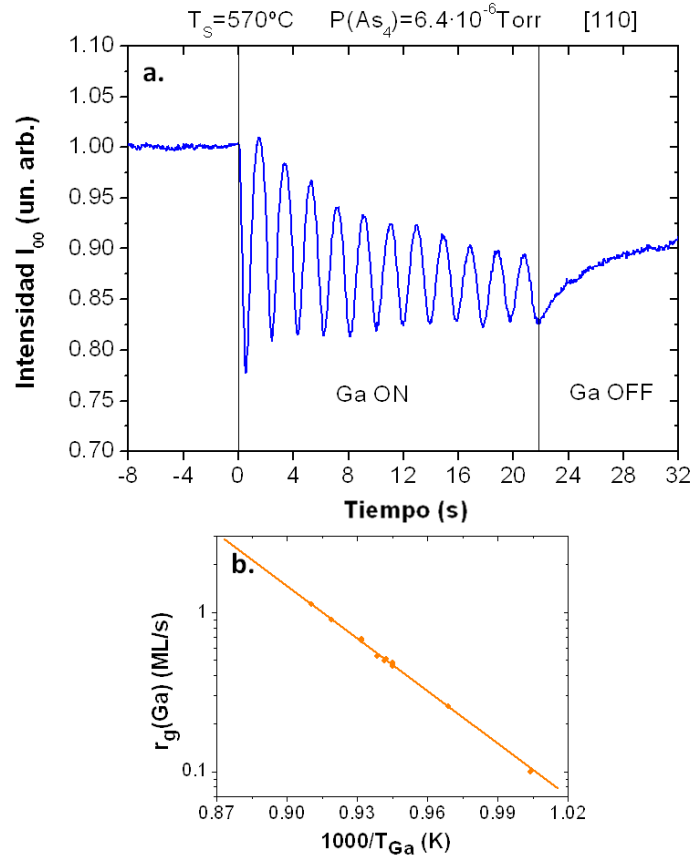


Figura 2.7 Calibrado de Ga. Se muestran las oscilaciones de la intensidad del haz especular RHEED ( $I_{00}$ ) en las condiciones típicas de calibración (a) y la curva de calibrado de la célula de Ga del equipo MBE2 (b).

#### 2.1.5.2. Calibrado de la velocidad de crecimiento de In ( $r_g(\text{In})$ )

El crecimiento de InAs en sustratos GaAs(001) en una reconstrucción estable en As GaAs(001)-2x4 sigue un proceso Stranski-Krastanov, con un espesor crítico  $\theta_c \approx 1.7 \text{ ML}$  [31]. Esto impide calibrar la velocidad de crecimiento directamente a través de la medida de las oscilaciones RHEED como en el caso de Ga.

Para la medida de bajas velocidades de crecimiento ( $r_g(\text{In}) < 0.1 \text{ ML/s}$ ) el procedimiento consiste en la medida del tiempo de crecimiento ( $t_c$ ) hasta alcanzar el espesor crítico ( $\theta_c$ ), es decir, el tiempo correspondiente a la transición de crecimiento 2D-3D para la formación de QDs. Esta transición de crecimiento se monitoriza mediante RHEED por el cambio de patrón de difracción. La Figura 2.8.a muestra el patrón de difracción correspondiente a una reconstrucción GaAs(001)-2x4 en el azimut  $[1\bar{1}0]$ , con una

periodicidad  $\times 4$ , y la Figura 2.8.b el patrón de difracción tridimensional característico tras la formación de QDs. La velocidad de crecimiento se obtiene  $r_g(\text{In}) = \theta_c/t_c$ .

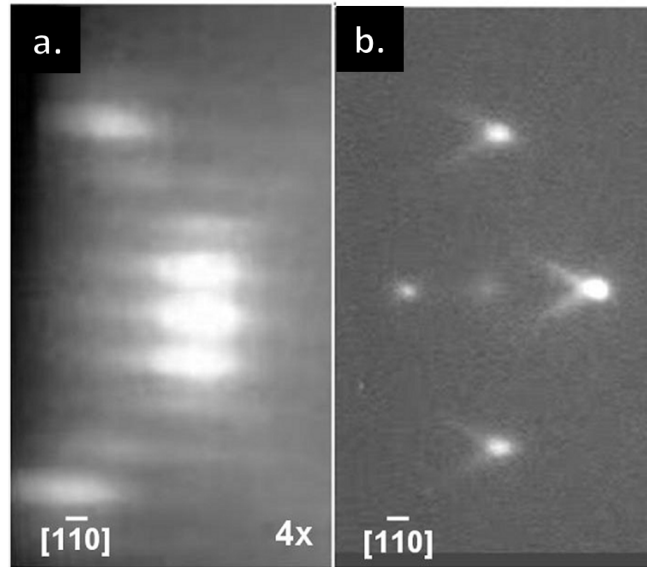


Figura 2.8 Calibrado de In. Patrón de difracción RHEED en el azimut  $[1\bar{1}0]$  correspondiente a una superficie GaAs(001)-2x4 (a) y patrón de difracción tridimensional observado tras la formación de QDs (b). Imagen adaptada de la tesis doctoral del Dr. Javier Martín Sánchez [28].

Para medidas de velocidades de crecimiento mayores ( $r_g(\text{In}) > 0.1 \text{ ML/s}$ ) el procedimiento consiste en la medida de la velocidad de crecimiento de una aleación de InGaAs con alto contenido de Ga, de modo que el espesor crítico de formación de QDs sea mayor y puedan observarse suficientes oscilaciones RHEED de forma clara para extraer el periodo de oscilación. La velocidad de crecimiento  $r_g(\text{In})$  puede ser entonces calculada si  $r_g(\text{Ga})$  es conocido, ya que se cumple la relación  $r_g(\text{InGaAs}) = r_g(\text{Ga}) + r_g(\text{In})$ .

### 2.1.5.3. Calibrado del flujo equivalente de As ( $F_{\text{eq}}(\text{As})$ )

En las condiciones de crecimiento de GaAs(001) convencionales, el As es suministrado en exceso y la velocidad de crecimiento viene determinada por el flujo de elemento III. La medida de la tasa de incorporación de As monitorizando las oscilaciones del haz especular del patrón RHEED requiere que el crecimiento esté limitado por la incorporación del elemento V, es decir, tenga lugar en condiciones de exceso de Ga. Estas condiciones de crecimiento han sido estudiadas por J. C. Garcia *et al.* [32]. Se encuentran dos regímenes de comportamiento de la incorporación de  $\text{As}_4$  en función

de la temperatura de sustrato. Para alta temperatura la velocidad de crecimiento de GaAs, limitado por la incorporación de As, decrece marcadamente con la temperatura. Esto sugiere que existe una desorción de As, bien desde el estado precursor o bien desde la capa en crecimiento después de su incorporación. A partir de una temperatura dada la tasa de incorporación prácticamente se estabiliza. La temperatura de sustrato que marca el cambio de comportamiento depende de la presión de  $As_4$ . La Figura 2.9.a , extraída de la referencia [32], muestra el comportamiento de la velocidad de crecimiento de GaAs limitado por la incorporación de As. Presenta la velocidad de crecimiento en función de la inversa de la temperatura de sustrato para diferentes presiones de trabajo de  $As_4$ , mostrando los dos regímenes de comportamiento descritos. La Figura 2.9.b presenta datos análogos correspondientes a medidas experimentales realizadas en IMM-CSIC en el equipo MBE2.

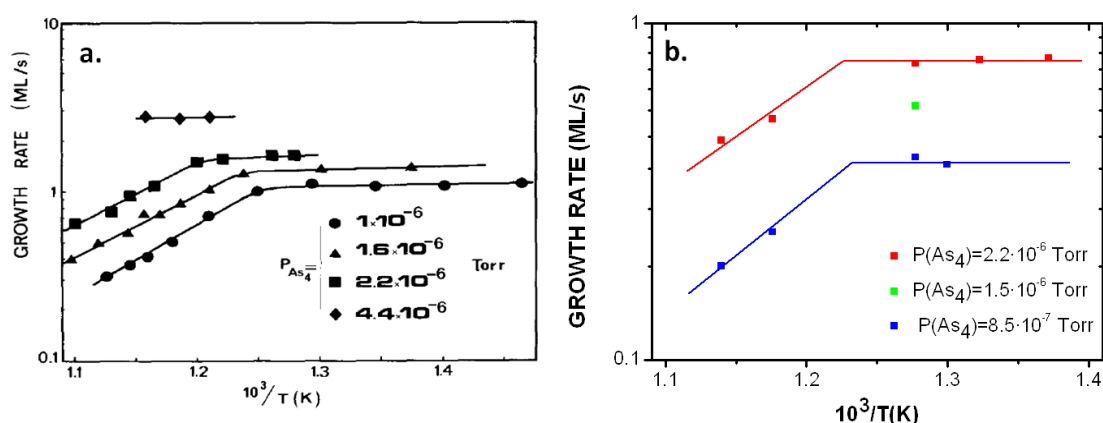


Figura 2.9 Velocidad de crecimiento de As en función de la temperatura de sustrato para diferentes presiones de  $As_4$ . Datos experimentales extraídos de la referencia [32] (a) y datos experimentales obtenidos en IMM-CSIC (b).

Teniendo en cuenta el comportamiento de la incorporación de As descrito podemos definir el flujo equivalente de As  $F_{eq}(As)$  (expresado en ML/s) como la velocidad de crecimiento de GaAs limitada por la incorporación de  $As_4$  en la región estable (baja temperatura). Dado que este valor es prácticamente constante en un rango amplio de temperatura de sustrato, nos permitirá determinar el flujo de As de forma reproducible e independiente de incertidumbres de calibración de la temperatura del sustrato.

En este trabajo, se ha seleccionado una temperatura de sustrato  $T_S \approx 430^\circ\text{C}$ . Para la medida de flujos  $F_{\text{eq}}(\text{As}) \sim 2\text{ML/s}$  empleamos un flujo de Ga correspondiente a  $r_g(\text{Ga}) = 2.5\text{ML/s}$ . Para la medida de flujos  $F_{\text{eq}}(\text{As}) \sim 0.5\text{ML/s}$  empleamos un flujo de Ga correspondiente a  $r_g(\text{Ga}) = 1\text{ML/s}$ . Estas condiciones nos permiten observar claramente las oscilaciones del haz especular RHEED correspondientes al crecimiento de GaAs en el régimen limitado por la incorporación de As. La Figura 2.10 muestra las oscilaciones RHEED en las condiciones típicas de calibrado (2.10.a) y las curvas de calibración de la célula de As que relacionan el flujo equivalente de As  $F_{\text{eq}}(\text{As})$  con la presión de  $\text{As}_4$  ( $P(\text{As}_4)$ ) (2.10.b) y la temperatura de la célula ( $T_{\text{As}}$ ) (2.10.c).

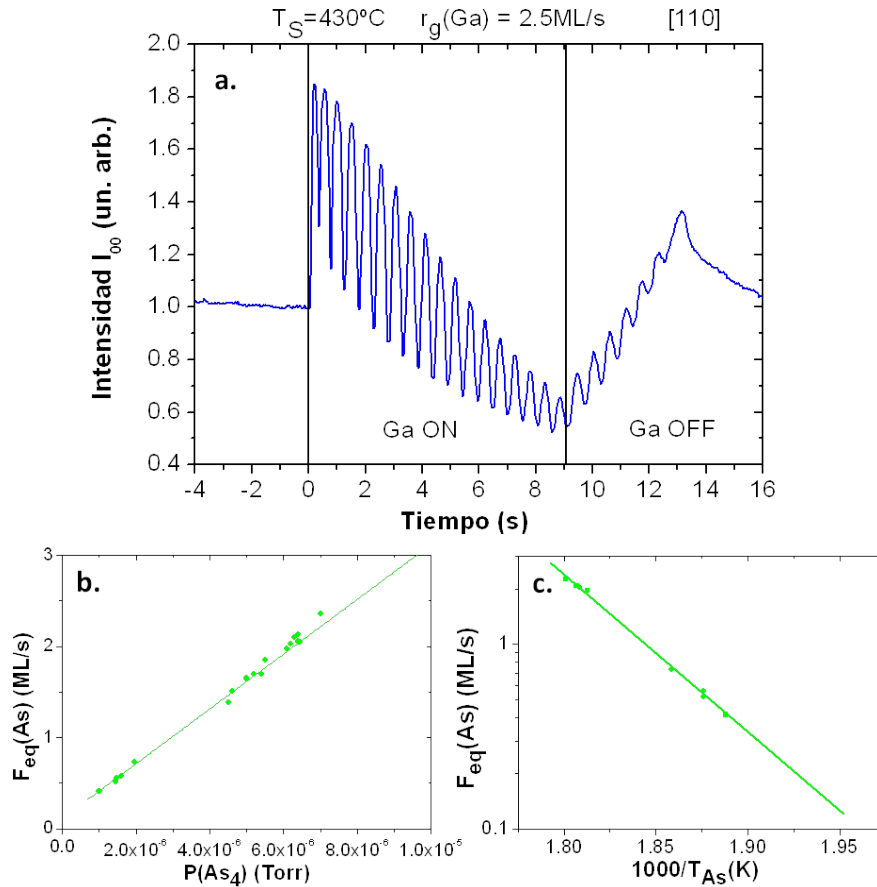


Figura 2.10 Calibrado As. Se muestran las oscilaciones de la intensidad del haz especular RHEED ( $I_{00}$ ) en las condiciones típicas de calibración (a) y las curvas de calibración de la célula de  $\text{As}_4$  (b,c).

#### 2.1.5.4. Calibrado de temperatura del sustrato ( $T_S$ )

La medida de la temperatura del sustrato es un aspecto crítico en los sistemas MBE. La reconstrucción superficial de  $\text{GaAs}(001)$  es sensible a las condiciones estáticas de

temperatura y flujo de As. En las condiciones convencionales de crecimiento por MBE de GaAs (001), estabilizado en exceso de As, la reconstrucción superficial es más estable frente a variaciones de flujo de As que frente a variaciones de temperatura [33]. Así, fijando un valor de flujo de As y monitorizando mediante RHEED el cambio de reconstrucción superficial, podremos establecer un punto de referencia de la temperatura real del sustrato, de manera que es reproducible independientemente del reactor MBE en el que estemos trabajando. El procedimiento consiste en bajar gradualmente la temperatura del sustrato hasta observar un cambio de reconstrucción superficial. En este punto pueden relacionarse la temperatura real del sustrato con los parámetros de control de nuestro sistema experimental (lectura del termopar o potencia de caldeo del horno).

En este trabajo de tesis se han usado como puntos de referencia de temperatura la transición en la superficie GaAs(001) desde la reconstrucción GaAs(001)-2x4 a GaAs(001)-c(4x4), bajo un flujo equivalente de As  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$ , y la desorción térmica del óxido nativo en sustratos Epi-Ready™ de GaAs(001). La transición de reconstrucción superficial, bajo las condiciones preestablecidas, tiene lugar a una temperatura  $T_S=520^\circ\text{C}$  [34]. La desorción del óxido es prácticamente independiente del flujo de As y tiene lugar a una temperatura  $T_S=580^\circ\text{C}$  en sustratos Epi-Ready™ [35]. Con estos dos puntos de referencia establecemos un calibrado de la temperatura real del sustrato en el rango  $T_S=450\text{-}600^\circ\text{C}$ . La linealidad del comportamiento del horno en este rango de temperatura se ha verificado monitorizando el cambio de la reconstrucción superficial (2x4) a la reconstrucción (4x2) en la superficie InAs (001) bajo distintas presiones de  $As_4$  [36].

## 2.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM, *atomic force microscopy*), desarrollada en la década 1980 a partir del trabajo de G. Binnig y colaboradores [37] ha evolucionado hasta convertirse en la actualidad en una herramienta fundamental en el campo de la nanotecnología. Permite caracterizar en la escala manométrica una amplia variedad de materiales, incluyendo muestras biológicas [38], y alcanzando auténtica resolución

atómica en ciertas condiciones [39]. La técnica AFM no está limitada a la obtención de imágenes topográficas, sino que permite obtener información de otras propiedades físicas de las muestras estudiadas [40]. En la actualidad esta técnica se ha establecido como una potente herramienta de nanofabricación y modificación de superficies [41,42].

### **2.2.1. Descripción de la técnica**

La técnica AFM pertenece a la familia de microscopías de sonda de barrido (SPM, *scanning probe microscopy*). Permite la caracterización de la superficie de una muestra por medio de su interacción con una punta de tamaño nanométrico. La Figura 2.11 muestra esquemáticamente el principio de funcionamiento de un sistema de AFM. La punta se encuentra montada en el extremo de una micropalanca de modo que la interacción punta-muestra modifica la deflexión de la micropalanca. La muestra se mueve siguiendo un movimiento de barrido X Y por medio de un *piezo scanner*. La deflexión de la micropalanca es monitorizada mediante un sistema óptico que consta de un láser y un fotodiodo de cuatro cuadrantes. Un sistema electrónico de realimentación gestiona el desplazamiento vertical Z del *piezo scanner* para mantener constante la interacción punta-muestra. El perfil de la superficie de la muestra es obtenido a partir de la señal de realimentación.



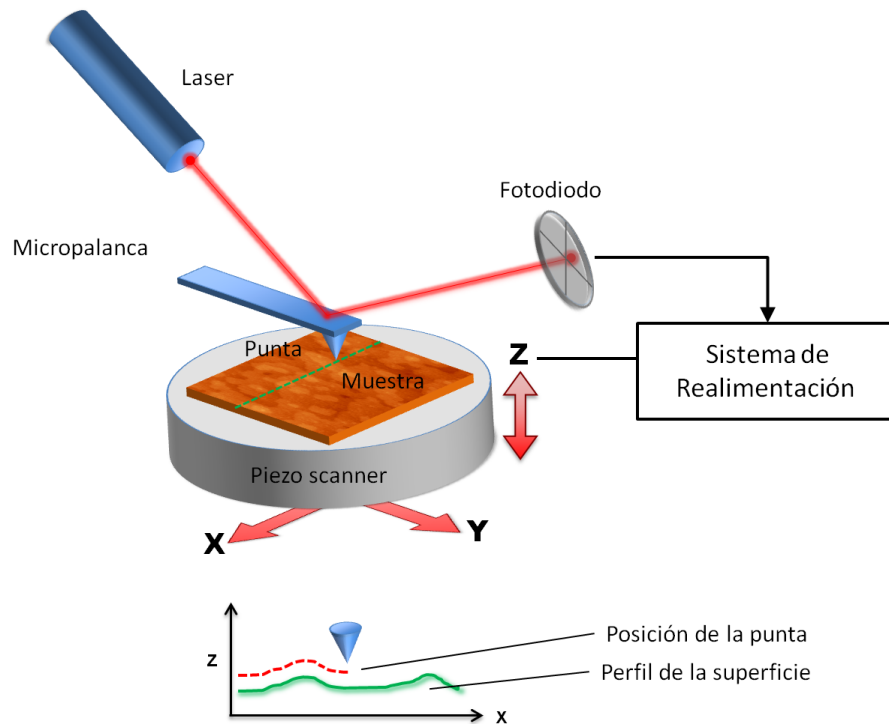


Figura 2.11 Esquema básico del principio de funcionamiento de un equipo de microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

Existen principalmente dos modos de trabajo en microscopía de fuerzas. En el primero de ellos, conocido como AFM en modo contacto [37], la punta se aproxima a la superficie hasta alcanzar el contacto mecánico y la micropalanca es deflectada. La deflexión sufrida por la palanca, directamente proporcional a la fuerza normal ejercida (ley de Hooke), es el parámetro de realimentación utilizado. El sistema de realimentación mantiene constante este parámetro en un valor predefinido (*set-point*) durante la adquisición de la imagen topográfica de la superficie. Este modo de operación AFM es el más sencillo pero implica una fuerte interacción entre la punta y la muestra que puede degradar la punta rápidamente por fricción o dañar las muestras estudiadas si son blandas [43].

El segundo modo de trabajo se conoce como AFM en modo dinámico [44]. La micropalanca oscila en una frecuencia cercana a su frecuencia natural de resonancia. Al aproximar la punta a la superficie de la muestra a estudiar, la interacción punta-muestra modifica el estado de oscilación de la micropalanca. El modelo más simple para describir la dinámica de la micropalanca es un modelo de masa puntual. La ecuación de movimiento de la micropalanca es:

$$m\ddot{z} = -kz - \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} + F_0 \cos \omega t + F_i(z) \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

En esta expresión  $z$  representa el desplazamiento vertical de la micropalanca y  $m$ ,  $Q$  y  $k$  son la masa, el factor de calidad y la constante de fuerza de la micropalanca.  $\omega_0$  es la frecuencia de oscilación natural de resonancia de la micropalanca.  $F_0 \cos \omega t$  representa la fuerza de excitación a la frecuencia  $\omega$  y  $F_i(z)$  las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie de la muestra. Cuando la punta está alejada de la superficie de la muestra, en ausencia de fuerzas de interacción ( $F_i(z) = 0$ ), la ecuación de movimiento corresponde a un oscilador forzado amortiguado. En el estado estacionario el movimiento de la micropalanca  $z(t)$  es una oscilación de amplitud  $A$  y frecuencia  $\omega$  con un desfase  $\theta$  con respecto a la fuerza de excitación:

$$z(t) = A \cdot \cos[\omega t - \theta]$$

$$A = \frac{F/m}{\sqrt{[\omega_0^2 - \omega^2]^2 + \left[\frac{\omega\omega_0}{Q}\right]^2}} \quad \tan \theta = \frac{\frac{\omega\omega_0}{Q}}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

Cuando la punta entra en interacción con la superficie de la muestra ( $F_i(z) \neq 0$ ) se modifica la oscilación de la micropalanca. En una aproximación lineal de la fuerza de interacción (truncando el desarrollo de  $F_i(z)$  en torno a la posición de equilibrio  $z_r$  a primer orden) se obtiene una frecuencia de resonancia modificada de la micropalanca  $\omega_{eff}$ :

$$F_i(z) = F_i(z_r) + \frac{\partial F_i(z)}{\partial z}(z - z_r) = F_i(z_r) + k_i(z - z_r) \quad k_i = \frac{\partial F_i(z)}{\partial z}$$

$$\omega_{eff} = \sqrt{\frac{k - k_i}{m}}$$

Se puede tomar la amplitud [45] o la frecuencia [46] como parámetro de realimentación para la obtención de imágenes en modo dinámico. Estos modos se conocen como AFM en modulación de amplitud (AM-AFM, *amplitude modulation AFM*) y AFM en modulación de frecuencia (FM-AFM, *frequency modulation AFM*). La principal ventaja del AFM en modo dinámico frente al modo de contacto es que se

reduce la fuerza aplicada sobre las muestras, lo que ha convertido esta técnica en una herramienta útil también para estudiar muestras blandas sin dañarlas. Además se puede trabajar con modos vibracionales adicionales de la micropalanca para obtener información sobre las propiedades físicas de las muestras estudiadas [47].

El estudio de la dinámica de la micropalanca ha demostrado la existencia de un comportamiento biestable de la amplitud de oscilación bajo ciertas condiciones de operación de AFM [48]. Existen dos ramas de oscilación, de baja y alta amplitud, que corresponden a dos soluciones de la ecuación de movimiento de la micropalanca, que resultan del carácter no lineal y de la participación de fuerzas repulsivas y atractivas en la interacción punta-muestra [44,49]. La rama de baja amplitud está dominada por fuerzas atractivas y no existe contacto mecánico en el ciclo de oscilación. Esta rama establece un régimen de medida que minimiza la interacción punta muestra (*non-contact mode*). La rama de alta amplitud está dominada por fuerzas repulsivas y se establece contacto mecánico en cada ciclo de oscilación. Esta rama de alta amplitud establece un régimen de medida con un contacto intermitente punta-muestra (*tapping mode*).

La Figura 2.12 presenta una curva experimental de la amplitud de oscilación de la micropalanca ( $A$ ) normalizada a la amplitud libre de oscilación ( $A_0$ ) en función de la distancia punta-muestra, obtenida en el sistema AFM utilizado en este trabajo de tesis, en que se observa el comportamiento biestable descrito [28]. Se representa la amplitud de oscilación normalizada ( $A/A_0$ ) medida cuando la punta se aproxima y luego se separa de la superficie de la muestra. Se encuentra un salto abrupto en la amplitud de oscilación ( $P$ ), que marca un salto entre las ramas de alta y baja amplitud y da lugar a la aparición de un ciclo de histéresis en la curva.

La coexistencia de las ramas de baja y alta amplitud depende de las propiedades de muestra (elasticidad, fuerzas de adhesión, interacciones no conservativas) y de los parámetros de operación (amplitud de oscilación libre, constante de fuerza de la micropalanca). Los parámetros de medida en modo dinámico (amplitud de oscilación libre, distancia punta-muestra) deben ajustarse para evitar la región de coexistencia de ambas ramas de amplitud, ya que pequeñas perturbaciones pueden provocar saltos

entre ambos estados de oscilación, de modo que la medida permanezca estable [50]. El tipo de muestra a estudiar determinará si se debe emplear el régimen dominado por fuerzas atractivas (*non contact*) o repulsivas (*tapping*). Por ejemplo, el estado régimen de baja amplitud es adecuado para medir muestras biológicas que son dañadas en otros modos de medida [51].

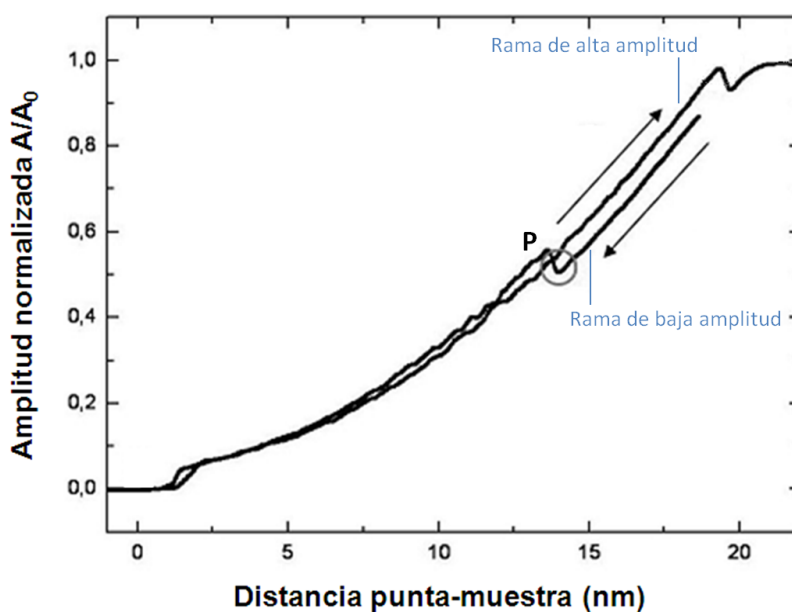


Figura 2.12 Curva experimental, adquirida en el sistema AFM en IMM-CSIC empleado en este trabajo de tesis, de la variación de la amplitud de oscilación normalizada  $A/A_0$  con la distancia punta-muestra. Se observa un salto de la amplitud de oscilación entre las ramas de alta y baja amplitud de oscilación (P). Figura adaptada de la memoria de tesis doctoral del Dr. Javier Martín-Sánchez [28].

Finalmente hay que señalar el papel de las micropalanca y puntas en las medidas AFM. Las dimensiones de la micropalanca y su constante elástica (relacionada con el módulo de Young del material en que está fabricada) determinan su frecuencia de resonancia. La punta interacciona directamente con la muestra durante las medidas AFM y su geometría limita la resolución de las imágenes. No será posible resolver lateralmente estructuras de menor tamaño que el radio de la punta ni ángulos mayores que los del cono de la punta [52,53]. La Figura 2.13 muestra esquemáticamente el efecto de las dimensiones de la punta en la medida de diferentes estructuras en la superficie de una muestra.

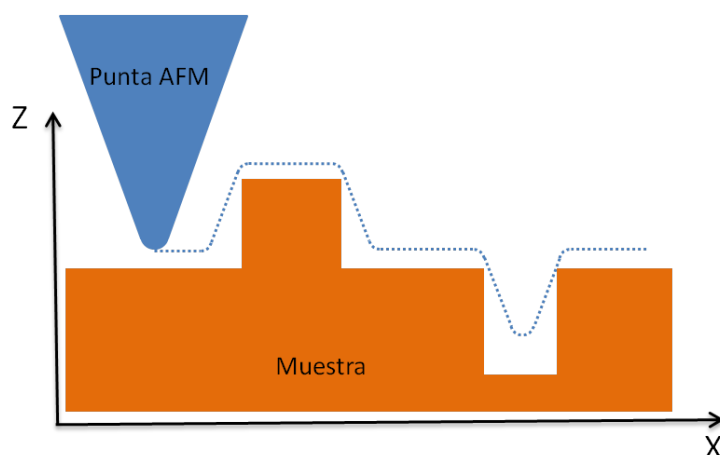


Figura 2.13 Representación esquemática del efecto de convolución de la punta de un sistema de AFM en medidas topográficas con distintos motivos geométricos.

### 2.2.2. Nanofabricación mediante AFM

Explotando las interacciones punta-muestra en que se basa la microscopía de fuerzas, se han desarrollado aplicaciones para la modificación de superficies empleando la punta de un microscopio AFM en materiales muy diversos. La modificación puede lograrse por medios mecánicos, térmicos, eléctricos, o procesos químicos [54]. En todos los casos la modificación se realiza a escala nanométrica, según las dimensiones de la punta. Entre los procesos químicos de modificación de superficies mediante AFM se encuentra la oxidación local anódica. Esta técnica ha sido utilizada para la fabricación de sustratos grabados en este trabajo. Permite fabricar motivos de tamaño nanométrico mediante la modificación directa de la superficie del sustrato, frente a otras técnicas litográficas empleadas en la fabricación de sustratos grabados que requieren el uso de resinas, como la litografía mediante haz de electrones (EBL, *e-beam lithography*) o la litografía de nanoimpresión (NIL, *nanoimprint lithography*).

#### 2.2.2.1. Litografía de oxidación local mediante AFM

La oxidación local anódica se ha establecido como un método de fabricación con resolución nanométrica en un amplio grupo de materiales [28,41]. Su estudio comienza en 1990 con el trabajo de J. A. Dagata en Si empleando puntas STM [55] y su uso se ha extendido y aplicado en materiales semiconductores (Si, Ge, GaAs, InP) y materiales metálicos (Al, Ti, Cr, Nb).

En la Figura 2.14 se presenta esquemáticamente el proceso de oxidación local anódica en un microscopio AFM. El principio de operación de la oxidación local anódica es la creación de un intenso campo eléctrico cuando se establece una diferencia de potencial entre la punta y la superficie de la muestra: la muestra se conecta a tierra y se aplica un voltaje negativo a la punta AFM. El campo eléctrico creado puede alcanzar intensidad en el rango  $10^8$ - $10^9$  V/m e inducir la formación de un menisco de agua entre la punta y la muestra (2.14.b).

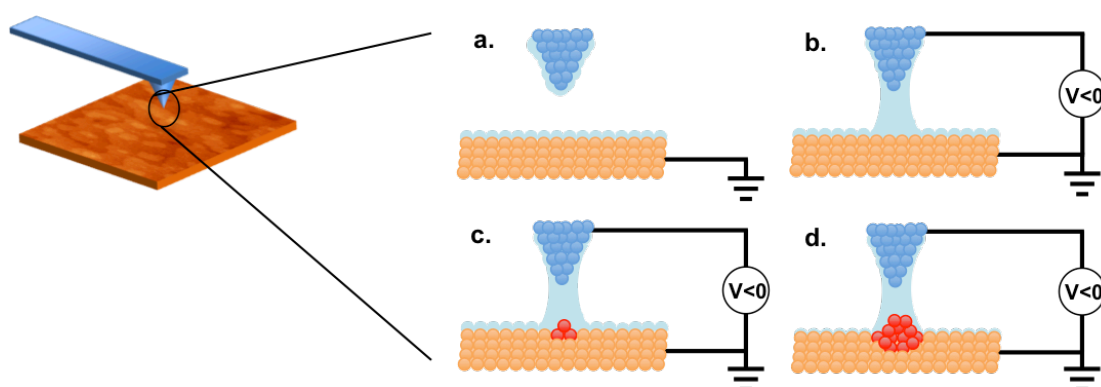
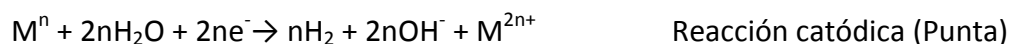


Figura 2.14 Esquema del proceso de oxidación local. Un pulso de voltaje aplicado entre punta y muestra induce la formación de un menisco de agua a partir de las monocapas presentes sobre la punta y la superficie. El menisco funciona como celda electroquímica nanométrica en la que se genera óxido en la muestra.

La formación de un menisco de agua entre la punta AFM y la superficie de la muestra es necesaria para la oxidación local ya que actúa como nano-celda electroquímica en la que tiene lugar la reacción de oxidación. En condiciones ambientales en que la humedad relativa no es nula, existen monocapas de agua adsorbidas tanto en la punta como en la superficie de la muestra. Un menisco de agua puede formarse espontáneamente por capilaridad en medidas AFM en contacto, cuando existe un contacto mecánico. Cuando no se ha alcanzado el contacto mecánico, como en una medida AM-AFM, la diferencia de potencial aplicada entre punta y muestra puede inducir la formación del menisco de agua. El campo eléctrico polariza las moléculas de agua, deforma las monocapas adsorbidas en punta y superficie de la muestra y, una vez alcanzado un valor de campo umbral, se forma el menisco de agua. El valor de campo eléctrico umbral depende fuertemente de la distancia punta-muestra y la humedad ambiente. Una vez formado el menisco de agua, y debido al alto campo eléctrico, se produce la hidrólisis del agua formando iones  $H^+$  y  $OH^-$ . Los iones  $OH^-$  son

arrastrados por acción del campo a la intercara del material donde ocurre la reacción de oxidación (2.14.c-d). Las reacciones de oxidación-reducción en el proceso de oxidación para un material genérico M son:



En la técnica de oxidación local por AFM pueden distinguirse dos modos, correspondientes a los modos de operación AFM: modo contacto y modo dinámico. La primera diferencia entre ambos es la existencia de un voltaje umbral para la formación del menisco de agua en modo dinámico. Las diferencias entre los motivos de óxido generados mediante oxidación local en contacto y no contacto han sido estudiados por M. Tello *et al.* [56]. Los resultados experimentales demuestran que la oxidación en modo dinámico permite obtener óxidos con una mayor altura y mayor relación de aspecto.

La cinética del proceso de oxidación local es compleja [41] y ha sido objeto de investigación por parte de diferentes grupos, fundamentalmente en el caso de Si. La descripción del proceso de oxidación parte del modelo clásico de Cabrera y Mott para metales [57]. En este modelo se describe la oxidación anódica como un proceso de difusión en el que los iones oxígeno tienen que alcanzar la intercara, superando unas ciertas barreras energéticas, para incorporarse en el metal.

Sin embargo, diversos grupos comprobaron que los datos experimentales para la oxidación local anódica por AFM no eran correctamente explicados con la teoría Cabrera-Mott por lo que propusieron expresiones empíricas para ajustar los datos experimentales. Esto llevó la atención a dos puntos relevantes durante el proceso de oxidación local anódica: la importancia de la difusión de iones  $OH^-$  y la creación de una zona de carga espacial durante el crecimiento del óxido [58-60]. Dubois y Bubendorff desarrollaron una teoría cinética donde calculaban el campo eléctrico debido a la carga espacial [61]. La difusión de los iones  $OH^-$  y  $O^{3+}$  se produce desde la superficie del óxido a la intercara óxido/semiconductor. La creación de una zona de carga espacial en el óxido generado fue propuesta por J. A. Dagata *et al.* [60], y permite explicar que la

velocidad de crecimiento del óxido generado sea menor conforme aumenta su tamaño. En las etapas iniciales, el crecimiento del óxido es muy rápido y se crean una serie de defectos positivos que disminuyen el campo eléctrico efectivo, lo que conlleva que disminuya la velocidad de oxidación. Experimentos empleando pulsos alternos de voltaje ayudaron a confirmar la presencia de una región de carga espacial en los óxidos generados por oxidación local mediante AFM.

### **2.2.3. Sistema de microscopía de fuerzas atómicas en IMM-CSIC**

En este trabajo de tesis se ha empleado un equipo AFM comercial marca Nanotec. Los elementos principales de este equipo son:

- Cabeza AFM: Contiene el sistema óptico para la monitorización del movimiento de la micropalanca, el portachips en el que se montan los chips que contienen las micropalancas y los contactos eléctricos para la excitación de la micropalanca a su frecuencia de operación y la aplicación de voltajes a la punta. El sistema óptico para la monitorización del movimiento de la micropalanca consiste en un haz láser, prismas ópticos y un fotodiodo de cuatro segmentos. El láser es enfocado en el extremo de la micropalanca, reflejado y colectado en el fotodiodo. Las diferencias de intensidad colectadas en los cuatro segmentos permiten determinar las desviaciones (normal y lateral) respecto a la posición central para determinar el movimiento de la punta.

Unos tornillos micrométricos permiten mover lateralmente la cabeza AFM para situar la micropalanca en la región de interés. Estos tornillos tienen un rango de desplazamiento máximo de 6mm.

- Elemento piezoeléctrico: Se emplean tubos piezoeléctricos de cuatro segmentos para efectuar el movimiento de barrido XY y los desplazamientos verticales Z de la muestra. El equipo dispone de tres tubos piezoeléctricos. El primero de ellos tiene un rango máximo de operación XY de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  y vertical Z de  $2 \mu\text{m}$ . Los dos restantes tienen un rango máximo de operación XY de  $70 \times 70 \mu\text{m}^2$  y vertical Z de  $12 \mu\text{m}$ . Uno de ellos cuenta con una electrónica de control *closed loop* para corregir el comportamiento no lineal de los piezoeléctricos, fundamentalmente en la adquisición de imágenes de área grande. Se pueden utilizar frecuencias de barrido en el rango 0.001Hz-800Hz.



- Base: Toda la estructura se sustenta sobre una base que cuenta con tornillos de desplazamiento que permiten movimientos de hasta 19mm en dirección X y 26mm en dirección Y.

- Mesa antivibraciones: El equipo se monta sobre una mesa antivibraciones para amortiguar las vibraciones mecánicas en el laboratorio y disminuir el ruido mecánico en la toma de medidas.

- Electrónica de control: Una electrónica de control (Nanotec Dulcinea) con 16 canales de entrada/salida gestiona el ciclo de realimentación en las medidas y el movimiento de barrido de la muestra. La electrónica cuenta con cuatro salidas frontales que permiten monitorizar diferentes señales de operación del equipo en un osciloscopio.

- Ordenador de control: El software WxSM [62] permite controlar los parámetros de operación durante la realización de medidas AFM, las secuencias de litografía de oxidación local y la adquisición de imágenes.

- Montaje óptico: Un brazo articulado con un microscopio óptico (con aumentos 138x-891x) y una cámara CCD conectada al ordenador de control permite visualizar la superficie de las muestras y la posición de la micropalanca durante las medidas AFM.

Las micropalancas usadas en este trabajo, tanto para las medidas topográficas como para la litografía de oxidación local, son micropalancas comerciales de Si Nanosensors PPP-NCH [63]. Sus dimensiones son: longitud  $L=125\mu\text{m}$ , anchura  $w=30\mu\text{m}$  y espesor  $d=4\mu\text{m}$ . Su constante elástica  $k=42\text{N/m}$  y su frecuencia de resonancia  $\sim 330\text{KHz}$ . Montan puntas con un radio nominal de  $\sim 7\text{nm}$ .

El análisis de las imágenes AFM se ha realizado utilizando diversos programas, en particular se han utilizado WxSM [62], Gwyddion [64] y MATLAB [65].

### 2.3. Fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL, *photoluminiscence*) es una de las principales técnicas de caracterización óptica de semiconductores. Consiste en el

análisis de la luz emitida (luminiscencia) por un material excitado mediante luz, habitualmente una fuente láser, que es absorbida por el material. En el caso de un material semiconductor en volumen (*bulk*), si la energía de excitación ( $h\nu_{\text{exc}}$ ) es mayor que el *bandgap* ( $E_g$ ) los electrones son excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción y se generan pares electrón-hueco. Los pares fotogenerados se relajan hasta su estado de menor energía en un proceso de termalización mediante la generación de fonones primero, y posteriormente pueden recombinar radiativamente con la emisión de fotones. La energía del fotón emitido ( $h\nu_{\text{PL}}$ ) en este proceso es igual a la diferencia de energía entre los niveles de electrón y hueco involucrados.

Los experimentos de PL proporcionan información sobre los niveles de energía de materiales semiconductores y también nanoestructuras. En general, los experimentos de PL proporcionan información estadística sobre las nanoestructuras ya que el área de excitación y colección de PL cubre un gran conjunto de nanoestructuras. En este trabajo de tesis se estudia el crecimiento de QDs de InAs con control en su lugar de formación para su posible aplicación en nuevos dispositivos optoelectrónicos avanzados. Estos dispositivos, como por ejemplo fuentes de fotones individuales, emplean un único QD como elemento activo. Por tanto, el interés en este trabajo de tesis es el estudio de las propiedades ópticas de QDs a nivel individual. Para ello es necesario realizar experimentos de PL con alta resolución espacial que nos den acceso al estudio de una única nanoestructura. Habitualmente se emplea el término microfotoluminiscencia ( $\mu\text{PL}$ , *microphotoluminiscence*). La técnica de  $\mu\text{PL}$  confocal, que se presenta a continuación, es la técnica empleada en este trabajo para el estudio a nivel individual de las propiedades ópticas de las nanoestructuras fabricadas.

### **2.3.1. Microfotoluminiscencia ( $\mu\text{PL}$ ) confocal**

La técnica de  $\mu\text{PL}$  confocal hace uso de un montaje de microscopio confocal para poder acceder al estudio de las propiedades ópticas de una única nanoestructura, reduciendo el área de excitación y colección de PL hasta tamaños limitados por la difracción de la luz. El principio que define la microscopía confocal es la iluminación de la muestra por una fuente puntual y el bloqueo de la colección de luz procedente de la

muestra con un bloqueador espacial puntual (*pinhole*) [66]. En la Figura 2.15 se presenta esquemáticamente el montaje de un microscopio confocal.

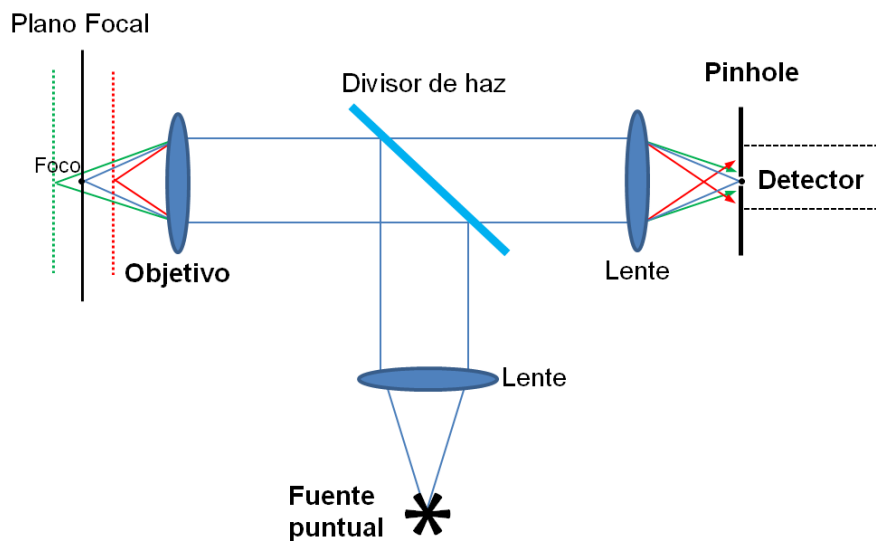


Figura 2.15 Diagrama esquemático del montaje un microscopio confocal, mostrando el principio de operación y el efecto de seccionamiento óptico.

Esta configuración da lugar al término confocal, que surge de que las imágenes formadas a través del sistema óptico de la fuente puntual y el *pinhole* deben superponerse en el objeto para detectar luz. La microscopía confocal proporciona un aumento de la resolución frente a la microscopía óptica convencional. La resolución lateral está relacionada con el tamaño del *pinhole*. La resolución axial está determinada por el bloqueo de la luz fuera del plano focal.

La luz alcanza el detector sólo si proviene de un objeto situado en el foco del objetivo. La iluminación de luz es confocal iluminando intensamente el objeto en el foco. La luz precedente de puntos fuera del foco es bloqueada por el *pinhole*. Este efecto es distintivo del microscopio confocal, se conoce como seccionamiento óptico y permite estudiar planos sucesivos de una muestra.

Para estudios de  $\mu$ PL se emplea un montaje confocal basado en fibra óptica, en el que la fuente puntual y el *pinhole* están implementados por fibras ópticas [67]. La principal ventaja de emplear fibra óptica es poder intercambiar las fuentes de iluminación y los equipos de detección sin variar el alineamiento del microscopio. En un experimento de  $\mu$ PL la muestra se sitúa en el plano focal del objetivo. La fuente de luz de excitación se

acopla a una fibra de entrada, es colimada y se focaliza mediante el objetivo de microscopio en la muestra. La PL es colectada por el mismo objetivo y acoplada a una fibra de salida hasta el detector. El diseño y la selección de los elementos ópticos deben ser optimizado para coleccionar eficientemente la baja señal de emisión de un único QD de InAs [67].

### **2.3.2. Laboratorio de caracterización óptica en IMM-CSIC**

La caracterización óptica de las muestras fabricadas en este trabajo de tesis se ha realizado en el laboratorio de espectroscopia óptica para nanociencias de la Universidad de Valencia (UV), dirigido por el Prof. Juan Martínez Pastor y en el laboratorio de caracterización óptica en IMM-CSIC, dirigido por el Dr. Benito Alén.

La Figura 2.16 muestra esquemáticamente el montaje de  $\mu$ PL confocal en el laboratorio de caracterización óptica de IMM-CSIC. El microscopio se monta en un criostato de baja vibración (Attocube Attodry 1000) que permite realizar medidas en un rango de temperatura  $T=4-300\text{K}$ . Bobinas superconductoras en el interior del criostato permiten aplicar campo magnético y realizar medidas en el rango  $B=0-9\text{T}$ . Las muestras a estudiar se montan en un *stack* de motores piezoeléctricos inerciales X Y Z y un *scanner* XY, que permite realizar mapas de PL/reflectividad en las zonas de interés. El rango de desplazamiento de los motores piezoeléctricos es de  $\sim 5\text{mm}$  y el *scanner* permite un área máximo de barrido de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ .

La cabeza óptica queda fuera del criostato y consta del brazo de excitación y el brazo de colección, a los que se conectan las fibras ópticas monomodo de excitación y colección. Contiene dos divisores de haz y tiene montados una cámara para visualizar la superficie de las muestras durante el alineamiento y un medidor de potencia para ajustar la potencia de excitación de la luz incidente.

El brazo de colección monta un analizador de polarización que consta de un polarizador Glan-Thompson y una lámina  $\lambda/2$ .

Como fuente de excitación se emplean diodos láser ( $\lambda=785\text{nm}$ ) operando en modo continuo o pulsado, acopladas a la cabeza óptica mediante la fibra óptica. La luz es focalizada en la muestra mediante un objetivo de microscopio (apertura numérica  $NA=$

0.65) en un área de aproximadamente  $\sim 1\mu\text{m}$  de diámetro. El objetivo actúa como lente de colección y excitación. La señal de fotoluminiscencia es colectada y acoplada a la fibra de colección que llega al monocromador y detector para su análisis tras filtrar la luz láser reflejada en la superficie de la muestra.

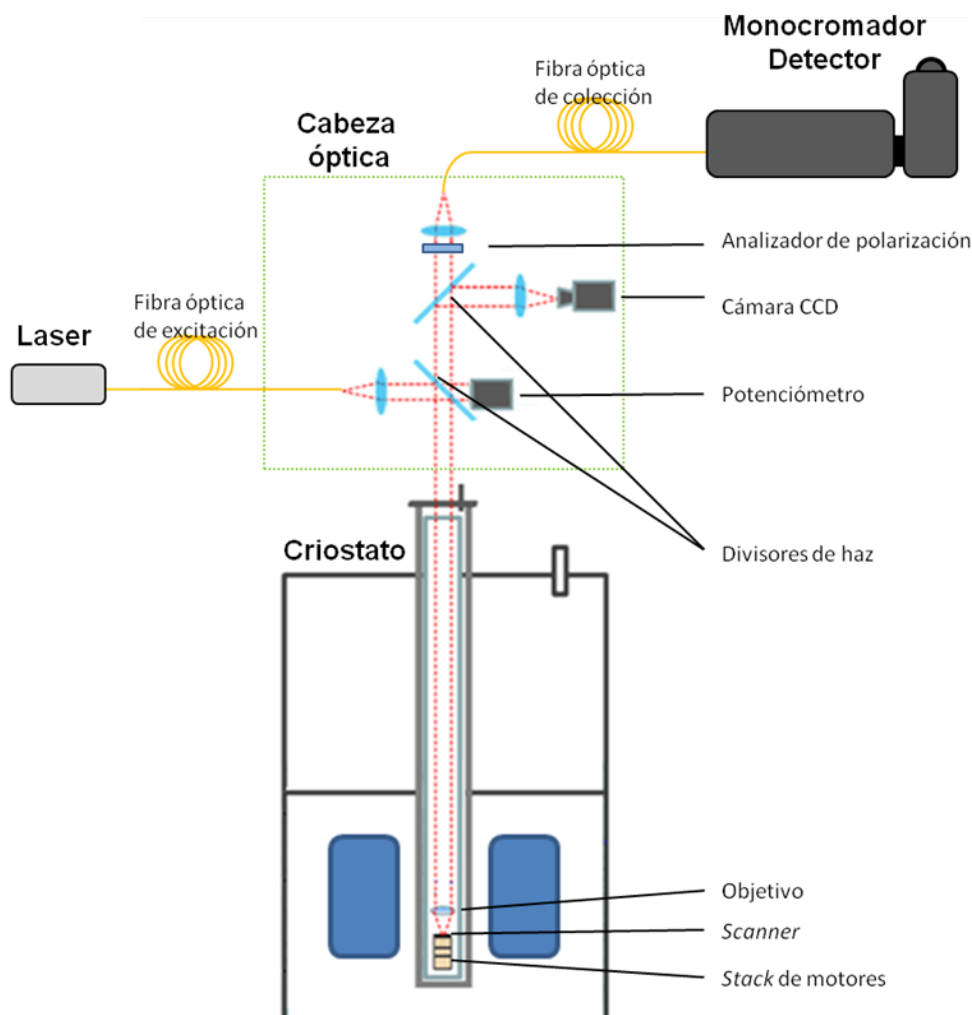


Figura 2.16 Esquema del montaje experimental de  $\mu\text{PL}$  confocal.

El equipo cuenta con un espectrómetro doble de longitud focal 750mm, con dos redes de difracción intercambiables de 600 líneas/mm y 1200 líneas/mm, que permite diferentes configuraciones con una resolución espectral máxima de  $\sim 15\mu\text{eV}$ . Como detectores, el laboratorio cuenta con una cámara CCD (*coupled charge device*) de Si y dos fotodetectores APD (*avalanche photodetector*) de Si. La CCD de Si es un detector multicanal con 1340 pixels que se emplea en medidas espectrales de  $\mu\text{PL}$ . Se refrigera mediante LN2 y tiene un muy bajo nivel de corriente de oscuridad. El rango de

detección es 350-1050nm, con máxima eficiencia cuántica en torno 800nm. Los APD de Si son detectores monocanal que se emplean en las medidas de  $\mu$ PL resuelta en tiempo (TRPL, *time resolved photoluminescence*) y cuentan con una resolución de 350ps (*Single photon timing resolution*).

### 2.3.3. Fotoluminiscencia de puntos cuánticos (QDs)

Los QDs son las nanoestructuras objeto de estudio en este trabajo de tesis. Aquí vamos a introducir brevemente las características de la emisión de QDs. La Figura 2.17 presenta los procesos principales involucrados en un experimento  $\mu$ PL en un QD. Pares electrón-hueco son fotogenerados en el material semiconductor matriz por la absorción de luz ( $h\nu_{\text{exc}} > E_g$ ). Estos pares relajan el exceso de energía para decaer a los estados de mínima energía disponibles, que corresponden a los niveles en la nanoestructura, y recombinan emitiendo un fotón ( $h\nu_{\text{PL}}$ ). Los experimentos de  $\mu$ PL en QDs revelan información sobre los niveles de energía, que puede correlacionarse con el potencial de confinamiento para los portadores en la nanoestructura y sus características estructurales [68].

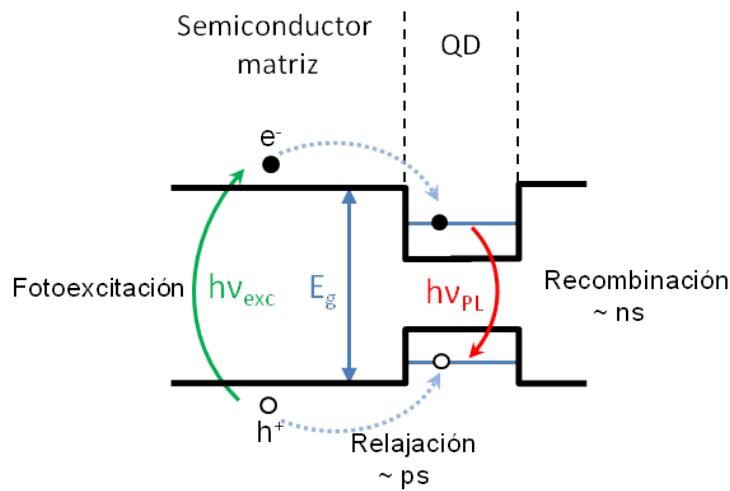


Figura 2.17 Diagrama de los procesos principales involucrados en un experimento de microfotoluminiscencia  $\mu$ PL en un punto cuántico QD.

En la Figura 2.18 se introducen las configuraciones de portadores más sencillas en un QD: excitón, trión y biexcitón. Son los casos de mayor interés práctico por sus aplicaciones tecnológicas [69].

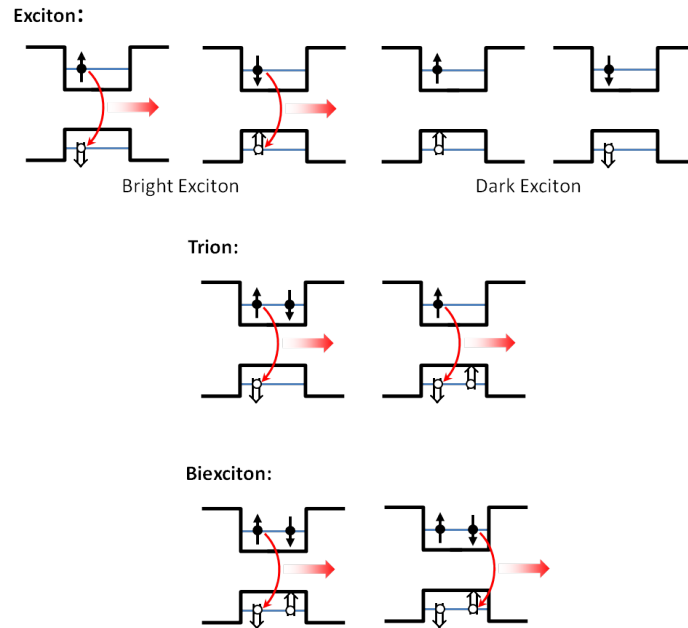


Figura 2.18 Representación esquemática de las configuraciones de portadores de excitón, trión y biexcitón en un QD.

Un electrón y un hueco confinados en el estado fundamental en un QD constituyen un estado ligado llamado excitón neutro ( $X$ ) cuando la energía de interacción coulombiana del par supera la energía térmica. En el caso de QDs de InAs los tiempos característicos de relajación son del orden de ps [70]. La recombinación del excitón neutro se produce con la emisión de un fotón con un tiempo de vida radiativo del orden de ns [71]. Esto hace que un QD sea una solución ideal para la generación de fotones individuales [72].

Con un electrón de la banda de conducción ( $J=1/2$ ) y un hueco de la banda de huecos pesados ( $J=3/2$ ), existen cuatro posibles configuraciones de spin para el excitón neutro  $X$ , con un momento angular total  $\pm 1$  o  $\pm 2$ . Las dos configuraciones correspondientes con spin paralelos ( $J=2$ ), se conocen como *dark excitons*, ya que la decaimiento radiativo es no permitido por las reglas de selección (conservación de momento angular con el fotón emitido). Las configuraciones de spin antiparalelo ( $J=1$ ) son ópticamente activas y se conocen como *brigth exciton*. La degeneración de los estados *brigth exciton* es rota por interacción de intercambio electrón-hueco en QDs que no presentan una alta simetría ( $D_{2d}$  o superior), dando lugar a una diferencia en energía entre estados que se conoce como desdoblamiento de estructura fina (FSS *fine*

*structure splitting*) [73,74]. Las líneas de emisión de los dos estados presentan polarizaciones ortogonales.

La presencia de un portador extra en el QD da lugar a nuevas especies excitónicas, en las que se modifica su energía respecto al excitón neutro debido a las interacciones coulombianas. Estas especies excitónicas se conocen como trión positivo ( $X^+$ ) si el portador extra es un hueco o trión negativo ( $X^-$ ) si el portador extra es un electrón. La recombinación del trión es análoga a la recombinación del excitón neutro pero dejando un portador en el QD tras la emisión del fotón.

El estado ligado formado por dos electrones y dos huecos confinados en el QD se conoce como biexcitón neutro (XX). La recombinación radiativa de un par electrón-hueco en el biexcitón se produce con la emisión de un fotón decayendo a un estado de excitón. La emisión del biexcitón neutro está compuesta por dos líneas de polarización ortogonal, que corresponden a los dos estados finales posibles (dos estados *bright exciton*). El decaimiento radiativo del biexcitón en un QD puede ser empleado para generar pares de fotones entrelazados en la cascada radiativa biexcitón-excitón [75]. La generación de pares de fotones entrelazados en la cascada radiativa requiere reducir el desdoblamiento FSS a valores menores que la anchura radiativa de la transición, haciendo indistinguibles los dos caminos de emisión del par de fotones [69,74,76].



## 2.4. Referencias

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, Molecular beam epitaxy, *Prog. Solid State Chem.* **10**, Part 3, 157–191 (1975).
- [2] J. R. Arthur, Molecular beam epitaxy, *Surf. Sci.* **500**, 189–217 (2002).
- [3] M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production* (Newnes, 2012).
- [4] H. Freller and K. G. Günther, Three-temperature method as an origin of molecular beam epitaxy, *Thin Solid Films* **88**, 291–307 (1982).
- [5] Y. González Díez, Crecimiento y caracterización de GaAs sobre Si por epitaxia de haces moleculares (Universidad Complutense de Madrid, 1991).
- [6] M. A. Herman, W. Richter and H. Sitter, *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation* (Springer Science & Business Media, 2004).
- [7] A. Y. Cho, Morphology of Epitaxial Growth of GaAs by a Molecular Beam Method: The Observation of Surface Structures, *J. Appl. Phys.* **41**, 2780–2786 (1970).
- [8] EpiMAX Ltd - Quality Products for Vacuum, UHV and Deposition Process Industries, <http://www.epimax.com/index.html>
- [9] A. González Taboada, Control de forma, tamaño y composición de nanoestructuras de semiconductores III-V anillos y puntos cuánticos (Universidad Autónoma de Madrid, 2010).
- [10] T. Sugaya and M. Kawabe, Low-Temperature Cleaning of GaAs Substrate by Atomic Hydrogen Irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L402–L404 (1991).
- [11] D. E. Aspnes, Above-bandgap optical anisotropies in the reflectance spectra of some cubic semiconductors, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 1138–1141 (1985).
- [12] F. Briones and Y. Horikoshi, Application of Reflectance Difference Spectroscopy (RDS) to Migration-Enhanced Epitaxy (MEE) Growth of GaAs, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1014 (1990).
- [13] H. Ibach, The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 195–263 (1997).
- [14] M. U. González Sagardoy, Caracterización “in situ” de la morfología y los procesos de relajación durante el crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares de heteroestructuras de semiconductores III-V (Universidad Complutense de Madrid, 2002).
- [15] J. R. Arthur, Interaction of Ga and As<sub>2</sub> Molecular Beams with GaAs Surfaces, *J. Appl. Phys.* **39**, 4032–4034 (1968).
- [16] K. Ploog, Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds: Technology and Growth Process, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **11**, 171–210 (1981).
- [17] B. A. Joyce and D. D. Vvedensky, Self-organized growth on GaAs surfaces, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **46**, 127–176 (2004).
- [18] A.-B. Chen and A. Sher, *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering* (Springer Science & Business Media, 1995).
- [19] A. Madhukar, Far from equilibrium vapour phase growth of lattice matched III–V compound semiconductor interfaces: Some basic concepts and monte-carlo computer simulations, *Surf. Sci.* **132**, 344–374 (1983).
- [20] C. T. Foxon and B. A. Joyce, Interaction kinetics of As<sub>4</sub> and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique, *Surf. Sci.* **50**, 434–450 (1975).
- [21] C. T. Foxon and B. A. Joyce, Interaction kinetics of As<sub>2</sub> and Ga on {100} GaAs surfaces, *Surf. Sci.* **64**, 293–304 (1977).

- [22] B. A. Joyce and C. T. Foxon, Kinetic studies of the growth of III–V compounds using modulated molecular beam techniques, *J. Cryst. Growth* **31**, 122–129 (1975).
- [23] A. Ohtake, P. Kocán, J. Nakamura, A. Natori and N. Koguchi, Kinetics in Surface Reconstructions on GaAs(001), *Phys. Rev. Lett.* **92**, 236105 (2004).
- [24] A. Ohtake, M. Ozeki, T. Yasuda and T. Hanada, Atomic structure of the GaAs(001)-(2x4) surface under As flux, *Phys. Rev. B* **65**, 165315 (2002).
- [25] A. Ohtake, Surface reconstructions on GaAs(001), *Surf. Sci. Rep.* **63**, 295–327 (2008).
- [26] J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson and R. G. Long, A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3692–3700 (1990).
- [27] Rheed, <http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm>
- [28] J. Martín Sánchez, Crecimiento selectivo de InAs sobre substratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local por AFM (Universidad Autónoma de Madrid, 2009).
- [29] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations, *Appl. Phys. A* **31**, 1–8 (1983).
- [30] A. Ruiz y Ruiz de Gopegui, Epitaxia por haces moleculares (MBE) de heteroestructuras semiconductoras con fuerte desajuste de parametros de red (Universidad Complutense de Madrid, 1989).
- [31] D. Granados and J. M. García, In(Ga)As self-assembled quantum ring formation by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2401–2403 (2003).
- [32] J. C. Garcia, C. Neri and J. Massies, A comparative study of the interaction kinetics of As<sub>2</sub> and As<sub>4</sub> molecules with Ga-rich GaAs (001) surfaces, *J. Cryst. Growth* **98**, 511–518 (1989).
- [33] K. Regiński, J. Muszalski, V. V. Preobrazhenskii and D. I. Lubyshev, Static phase diagrams of reconstructions for MBE-grown GaAs(001) and AlAs(001) surfaces, *Thin Solid Films* **267**, 54–57 (1995).
- [34] K. Sato, M. R. Fahy, M. J. Ashwin and B. A. Joyce, Silicon incorporation behaviour in GaAs grown on GaAs (111)A by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* **165**, 345–350 (1996).
- [35] J. Schwar, GaAs wafers for direct use in epitaxy, *Mater. Sci. Eng. B* **9**, 23–25 (1991).
- [36] A. S. Bracker, M. J. Yang, B. R. Bennett, J. C. Culbertson and W. J. Moore, Surface reconstruction phase diagrams for InAs, AlSb, and GaSb, *J. Cryst. Growth* **220**, 384–392 (2000).
- [37] G. Binnig, C. Quate and C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
- [38] N. Jalili and K. Laxminarayana, A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences, *Mechatronics* **14**, 907–945 (2004).
- [39] F. Ohnesorge and G. Binnig, True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attractive Forces, *Science* **260**, 1451–1456 (1993).
- [40] G. Haugstad, *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications* (John Wiley & Sons, 2012).
- [41] M. Tello Ruiz, Factores que influyen en la Nanolitografía de oxidación local resolución cinética comparativa y nanofabricación (Universidad Autónoma de Madrid, 2004).
- [42] A. A. Tseng, Advancements and challenges in development of atomic force microscopy for nanofabrication, *Nano Today* **6**, 493–509 (2011).
- [43] J. Tamayo and R. García, Deformation, Contact Time, and Phase Contrast in Tapping Mode Scanning Force Microscopy, *Langmuir* **12**, 4430–4435 (1996).

- [44] R. García and R. Pérez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surf. Sci. Rep.* **47**, 197–301 (2002).
- [45] Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale, *J. Appl. Phys.* **61**, 4723–4729 (1987).
- [46] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar, Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, *J. Appl. Phys.* **69**, 668–673 (1991).
- [47] R. Garcia and E. T. Herruzo, The emergence of multifrequency force microscopy, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 217–226 (2012).
- [48] P. Gleyzes, P. K. Kuo and A. C. Boccard, Bistable behavior of a vibrating tip near a solid surface, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2989–2991 (1991).
- [49] Á. S. Paulo and R. García, Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy, *Phys. Rev. B* **66**, 041406 (2002).
- [50] R. García and A. San Paulo, Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface, *Phys. Rev. B* **61**, R13381–R13384 (2000).
- [51] A. San Paulo and R. García, High-Resolution Imaging of Antibodies by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy: Attractive and Repulsive Tip-Sample Interaction Regimes, *Biophys. J.* **78**, 1599–1605 (2000).
- [52] M. Brehm, H. Lichtenberger, T. Fromherz and G. Springholz, Ultra-steep side facets in multi-faceted SiGe/Si(001) Stranski-Krastanow islands, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 1–8 (2011).
- [53] J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga and E. Pinilla-Cienfuegos, Correction of the tip convolution effects in the imaging of nanostructures studied through scanning force microscopy, *Nanotechnology* **25**, 395703 (2014).
- [54] R. Garcia, A. W. Knoll and E. Riedo, Advanced scanning probe lithography, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 577–587 (2014).
- [55] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek and J. Bennett, Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001–2003 (1990).
- [56] M. Tello and R. García, Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 424–426 (2001).
- [57] N. Cabrera and N. F. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Rep. Prog. Phys.* **12**, 163 (1949).
- [58] P. Avouris, T. Hertel and R. Martel, Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 285–287 (1997).
- [59] A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin and T. K. Higman, Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 2805–2808 (1995).
- [60] J. A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh and H. Yokoyama, Understanding scanned probe oxidation of silicon, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 271–273 (1998).
- [61] E. Dubois and J.-L. Bubendorff, Kinetics of scanned probe oxidation: Space-charge limited growth, *J. Appl. Phys.* **87**, 8148–8154 (2000).
- [62] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A. M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [63] PPP-NCH, <http://www.nanosensors.com/PointProbe-Plus-Non-Contact-Tapping-Mode-High-Resonance-Frequency-afm-tip-PPP-NCH>
- [64] Gwyddion, <http://gwyddion.net/>

- [65] MATLAB, <http://www.mathworks.com/products/matlab/>
- [66] G. S. Kino and T. R. Corle, *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems* (Academic Press, 1996).
- [67] B. Alén Millán, Espectroscopía óptica confocal aplicada al estudio de cajas cuánticas aisladas de arseniuro de indio (InAs) (Universitat de València, 2005).
- [68] A. Zrenner, A close look on single quantum dots, *J. Chem. Phys.* **112**, 7790–7798 (2000).
- [69] A. Beveratos, I. Abram, J.-M. Gérard and I. Robert-Philip, Quantum optics with quantum dots, *Eur. Phys. J. D* **68**, 1–14 (2014).
- [70] T. S. Sosnowski, T. B. Norris, H. Jiang, J. Singh, K. Kamath and P. Bhattacharya, Rapid carrier relaxation in InGaAs/GaAs quantum dots characterized by differential transmission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **57**, R9423–R9426 (1998).
- [71] M. Feucker, R. Seguin, S. Rodt, A. Hoffmann and D. Bimberg, Decay dynamics of neutral and charged excitonic complexes in single InAs/GaAs quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063116 (2008).
- [72] A. J. Shields, Semiconductor quantum light sources, *Nat. Photonics* **1**, 215–223 (2007).
- [73] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, ... F. Schäfer, Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots, *Phys. Rev. B* **65**, 195315 (2002).
- [74] J. D. Plumhof, R. Trotta, A. Rastelli and O. G. Schmidt, Experimental methods of post-growth tuning of the excitonic fine structure splitting in semiconductor quantum dots, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1–11 (2012).
- [75] O. Benson, C. Santori, M. Pelton and Y. Yamamoto, Regulated and Entangled Photons from a Single Quantum Dot, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2513–2516 (2000).
- [76] C.-Y. Lu and J.-W. Pan, Quantum optics: Push-button photon entanglement, *Nat. Photonics* **8**, 174–176 (2014).

# Capítulo 3. - Crecimiento epitaxial de puntos cuánticos de InAs con control en posición en sustratos grabados de GaAs (001)

---

3.1. Crecimiento epitaxial de puntos cuánticos de InAs en sustratos grabados	67
3.1.1. Potencial químico superficial	69
3.1.2. Aspectos cinéticos	71
3.2. Estado actual del crecimiento puntos cuánticos de InAs en sustratos grabados	74
3.2.1. Oxidación anódica de Aluminio (AAO)	74
3.2.2. Litografía por haces focalizados de iones (FIB)	75
3.2.3. Litografía por nanoimpresión (NIL)	75
3.2.4. Litografía por haz de electrones (EBL)	76
3.2.5. Litografía de oxidación local mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	78
3.3. Fabricación y preparación de sustratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local AFM	79
3.3.1. Litografía de oxidación local AFM en GaAs(001)	81
3.3.1.1. Patrones de nanoagujeros	84
3.3.2. Localización de las áreas litografiadas	87
3.3.3. Desorción del óxido superficial	89
3.3.3.1. Desorción térmica	90
3.3.3.2. Desorción asistida con Ga	91
3.3.3.3. Desorción mediante H atómico	91
3.4. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) I: Resultados iniciales	93
3.4.1. Crecimiento selectivo de SCQDs de InAs	93
3.4.1.1. Efecto de la asimetría de la forma de los motivos del sustrato	97
3.4.2. Caracterización óptica	101
3.4.3. Revisión del proceso de crecimiento de SCQDs de InAs	106
3.4.3.1. Preparación del sustrato grabado	109

3.5. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición SCQDs de InAs en sustratos grabados GaAs(001) II: Estudio de la selectividad del crecimiento de InAs	112
3.5.1. Efecto de la temperatura de sustrato	113
3.5.2. Efecto de la presión de As <sub>4</sub>	120
3.6. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados GaAs(001) III: Crecimiento de nanoestructuras apiladas	126
3.6.1. Apilamiento de nanoestructuras	127
3.6.1.1. Tamaño de SCQDs de InAs obtenidos	130
3.6.2. Caracterización óptica	131
3.7. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) IV: Crecimiento sobre capas <i>buffer</i>	142
3.7.1. Crecimiento de capas <i>buffer</i> de GaAs	143
3.7.2. Crecimiento de InAs	146
3.7.3. Caracterización óptica	149
3.8. Conclusiones y Trabajo futuro	152
3.9. Referencias	155

---

Este capítulo recoge los estudios relativos al crecimiento de puntos cuánticos de InAs con control en posición (SCQDs, *site controlled quantum dots*) en sustratos de GaAs(001) grabados mediante litografía de oxidación local AFM.

En primer lugar se introducen el concepto de potencial químico superficial y los aspectos cinéticos más relevantes en el crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados y se presenta una revisión de los trabajos más relevantes de crecimiento mediante MBE de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs fabricados mediante diferentes técnicas litográficas. A lo largo de las siguientes secciones se presentan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis. Se describe la fabricación y preparación de sustratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local por AFM y a continuación se presentan los resultados experimentales relativos al crecimiento de SCQDs en sustratos grabados obtenidos en este trabajo.

### 3.1. Crecimiento epitaxial de puntos cuánticos de InAs en sustratos grabados

El desarrollo y estudio de procesos de fabricación de puntos cuánticos de InAs con control en su lugar de formación (SCQDs, *site-controlled quantum dots*) abordado en este capítulo está motivado por los requisitos de fabricación de nuevos dispositivos optoelectrónicos en los que una única nanoestructura actúa como elemento activo.

Los puntos cuánticos de InAs obtenidos en procesos de autoensamblado tipo Stranski-Krastanov [1] (SAQDs, *self assembled quantum dots*) presentan una alta calidad estructural y óptica pero presentan una importante limitación práctica ya que su lugar de formación no es conocido *a priori*. El uso de SAQDs ha permitido demostrar experimentalmente nuevas aplicaciones tecnológicas de los QDs y su potencial en los campos de la óptica cuántica y la información cuántica [2]. Por ejemplo, la emisión de fotones individuales ha sido demostrada experimentalmente empleando SAQDs de InAs tanto con bombeo óptico como con inyección eléctrica [3,4]. Sin embargo el desarrollo de fuentes eficientes de fotones individuales basadas en un único QD requiere el acoplamiento de la emisión de un QD a un modo fotónico de una microcavidad óptica de alta calidad [5], para lo cual es necesario el solapamiento espacial y espectral de la emisión del QD con el modo fotónico. En cuanto al solapamiento espacial se ha estimado experimentalmente que es necesaria una precisión en el posicionamiento de la nanoestructura de  $\pm 50\text{nm}$  en microcavidades de cristal fotónico bidimensional [6].

Para establecer procesos de fabricación escalables de nuevos dispositivos que hacen uso de un único QD como elemento activo es necesario definir *a priori* la posición en la que se encuentran las nanoestructuras activas mediante procesos de fabricación de SCQDs. El crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados se ha establecido como la principal estrategia tecnológica para la fabricación de puntos cuánticos con control en su lugar de formación (SCQDs) [7].

El uso de sustratos grabados impone importantes limitaciones prácticas en el crecimiento de QDs si se compara con la obtención de QDs por métodos de autoensamblado. En primer lugar, para la fabricación de los sustratos grabados hay

que utilizar técnicas litográficas de alta resolución. Estas técnicas litográficas habitualmente implican múltiples pasos tecnológicos que pueden introducir contaminación y defectos en la superficie del sustrato. En segundo lugar, como se explicara en detalle más adelante, las nanoestructuras crecidas sobre sustratos grabados se encuentran próximas a la intercara de recrecimiento que se corresponde con la superficie de fabricación del grabado que además ha estado expuesta al aire. La presencia de defectos o contaminación degradará la eficiencia de emisión y las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas [8]. En concreto, es habitual observar un ensanchamiento espectral de las líneas de emisión debido a la presencia de campos eléctricos fluctuantes causados por rápidos procesos de carga y descarga en defectos en el entorno de las nanoestructuras. Dado que las nuevas aplicaciones en el campo de la información cuántica requieren una alta calidad óptica de las nanoestructuras [2] es necesario un importante esfuerzo para mejorar las propiedades ópticas de SCQDs obtenidos en sustratos grabados. Junto a esto, los procesos de crecimiento sobre sustratos grabados deben ser estudiados y optimizados para controlar el proceso de formación de nanoestructuras en los lugares predefinidos por el grabado. En particular, para muchas aplicaciones es necesario asegurar la formación de un único QD en posiciones predefinidas de forma reproducible.

El uso de sustratos grabados con agujeros de tamaño nanométrico para el crecimiento de nanoestructuras con control en su lugar de formación se basa en las modificaciones locales del potencial químico superficial que introducen los agujeros fabricados en la superficie del sustrato. Además, la cinética de crecimiento de InAs en el interior de los motivos será determinante para lograr la nucleación selectiva de QDs de InAs.

En resumen, el desarrollo de un proceso de fabricación de SCQDs para su aplicación en nuevos dispositivos optoelectrónicos requiere optimizar la fabricación y preparación de los sustratos grabados para reducir la introducción de defectos o contaminantes y el estudio del crecimiento epitaxial de las nanoestructuras sobre sustratos grabados. El proceso de crecimiento debe asegurar la obtención con alta reproducibilidad de SCQDs con control de la estadística de ocupación y óptimas propiedades ópticas, idealmente comparables a las de SAQDs.



### 3.1.1. Potencial químico superficial

Los procesos de migración de los átomos sobre la superficie del sustrato durante el crecimiento epitaxial están gobernados por el potencial químico superficial  $\mu$  [9-11], dando lugar a un flujo neto de átomos hacia las regiones de menor potencial químico. Puede asumirse que la variación del potencial químico es directamente proporcional a la curvatura superficial [12,13]:

$$\mu - \mu_0 = \Omega \gamma \kappa(x, y)$$

En esta expresión  $\mu_0$  es el potencial químico superficial correspondiente a la superficie plana,  $\Omega$  es el volumen atómico,  $\gamma$  es la energía libre superficial y  $\kappa$  es la curvatura local de la superficie. La ecuación de Nernst-Einstein define la velocidad de difusión en la superficie del sustrato:

$$V = -\frac{D_s}{K_B T} \frac{\partial \mu}{\partial s} = -\frac{D_s \Omega \gamma}{K_B T} \frac{\partial \kappa}{\partial s}$$

En esta expresión,  $D_s$  es el coeficiente de difusión superficial,  $K_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta.  $s$  es la longitud de arco a lo largo de la trayectoria considerada. Existirá un flujo neto de material, directamente proporcional al gradiente de la curvatura, hacia las regiones de menor potencial químico (regiones cóncavas de la superficie,  $\kappa < 0$ ) desde las regiones de mayor potencial químico (regiones convexas o planas de la superficie,  $\kappa \geq 0$ ). El uso de sustratos grabados con agujeros de tamaño nanométrico explota la modulación del potencial químico superficial para guiar el crecimiento y conseguir la formación de nanoestructuras de InAs en cada uno de los nanoagujeros del grabado. El interior de cada agujero define un mínimo local del potencial químico superficial (asociado a la forma cóncava del agujero) por lo que tendrá lugar un flujo neto de material hacia su interior. Esto permitirá alcanzar el volumen crítico de InAs de nucleación tridimensional en el interior del agujero antes que en la superficie plana de GaAs(001), dando lugar a la formación de nanoestructuras únicamente en las posiciones predefinidas por el grabado.

El sistema InAs/GaAs, estudiado en este trabajo, es un sistema con un desacoplo del parámetro de red del InAs del 7.2% con respecto al GaAs. Será necesario por tanto considerar los efectos de la tensión en el potencial químico superficial. Se puede incluir un término adicional en la expresión del potencial químico superficial  $\mu$  proporcional a la energía de deformación  $E_S$  [11]:

$$\mu - \mu_0 = \Omega \gamma \kappa(x, y) + \Omega E_S(x, y)$$

B. Yang *et al.* propusieron la siguiente expresión de  $E_S$  para analizar el crecimiento selectivo de Ge en sustratos grabados de Si considerando los efectos de una capa de mojado tensionada [11]:

$$E_S = -\frac{C}{2} \left( \frac{\kappa}{|\kappa|} [\kappa(z_S - z_0)]^2 - \varepsilon_m^2 \right)$$

En esta expresión  $C$  es una constante elástica,  $\kappa$  es la curvatura superficial,  $z_S$  es la posición de la superficie superior de la película de la capa tensionada,  $z_0$  es la posición del plano neutral de la capa tensionada y  $\varepsilon_m$  es la deformación. Mediante este modelo B. Yang *et al.* explicaron la formación de QDs de Ge en la zona superior (región convexa) de caballones (*ridges*) fabricados en sustratos grabados de Si y pudieron interpretar diferentes comportamientos observados en el crecimiento de QDs sobre sustratos grabados en el sistema Ge/Si en función de la presencia o no de una capa tensionada. El balance entre la contribución asociada a la geometría del sustrato (curvatura) y la contribución de la tensión determinará en cada caso la región preferente de formación de QDs.

La variación de la energía de deformación  $E_S$ , relacionada directamente con las variaciones locales del parámetro de red, da lugar a una modulación del potencial químico superficial que puede ser explotada para controlar el lugar de formación QDs de InAs. Omitiendo el efecto de la curvatura, la incorporación de átomos de In será favorable en las regiones donde el parámetro de red del GaAs esté deformado y sea más próximo al valor del parámetro de red de InAs de equilibrio.

Este fenómeno permite explicar cómo es posible obtener el apilamiento vertical de QDs de InAs en una matriz de GaAs [10,14,15]. En los QDs de InAs formados en un

proceso tipo Stranski-Krastanov el parámetro de red se relaja elásticamente aproximándose gradualmente al parámetro de equilibrio de InAs en la superficie del QD [16]. En la fase inicial de recubrimiento del QD con GaAs el parámetro de red de GaAs se deforma acoplándose al de la nanoestructura de InAs. Esta deformación se reduce con el incremento del espesor de recubrimiento de GaAs, hasta desaparecer cuando el espesor de la capa de recubrimiento es suficiente para que el GaAs recupere su parámetro de red de equilibrio. Ajustando el espesor de la capa de recubrimiento es posible definir lugares de nucleación preferente en las posiciones verticales a los QDs enterrados [10,14]. El apilamiento de QDs permite fabricar cristales tridimensionales de QDs empleando un sustrato grabado y apilando múltiples capas de QDs [17,18] o fabricar moléculas verticales de QDs [19]. Además el apilamiento vertical de QDs ha sido empleado en la fabricación de SCQDs como estrategia para incrementar la distancia entre las nanoestructuras activas y la intercara de recubrimiento para mejorar sus propiedades ópticas [20]. En este trabajo de tesis emplearemos el apilamiento vertical de nanoestructuras en una de las aproximaciones desarrolladas para obtener SCQDs [21].

### **3.1.2. Aspectos cinéticos**

Hemos descrito el principio de equilibrio en el que se basa el uso de sustratos grabados para controlar el lugar de formación de QDs de InAs, explotando las modificaciones locales del potencial químico superficial introducidas por la geometría de los motivos fabricados en la superficie del sustrato. Junto a ello, para poder comprender el proceso de nucleación selectiva de InAs en un agujero de un sustrato grabado de GaAs(001) deben considerarse los factores cinéticos involucrados en el crecimiento de InAs sobre GaAs por MBE.

En primer lugar hay que tener en cuenta la difusión de los átomos de In. Para lograr la nucleación selectiva de InAs únicamente en las posiciones predefinidas por el grabado la longitud de difusión de In debe ser mayor que la distancia entre motivos y no deben existir defectos en la superficie que compitan con los motivos del grabado como posiciones de nucleación preferente para el In. En este trabajo de tesis la distancia entre motivos en los sustratos fabricados es de  $\sim 2\mu\text{m}$ . En el rango de condiciones de

crecimiento empleadas para el crecimiento de QDs de InAs la longitud de difusión de In excede en varias micras esta distancia [22,23]. Por tanto la longitud de difusión de In no será el factor limitante para lograr una alta selectividad de nucleación en los motivos del sustrato grabado. Esto remarca la importancia de los procesos de preparación de los sustratos; es necesario reducir la introducción de contaminantes y/o defectos en la superficie durante la fabricación del sustrato y mantener una baja rugosidad superficial en todos los procesos previos al crecimiento de InAs para que la superficie entre motivos sea plana y no presente posiciones de nucleación preferente para el In que compitan con los motivos fabricados en la superficie del sustrato.

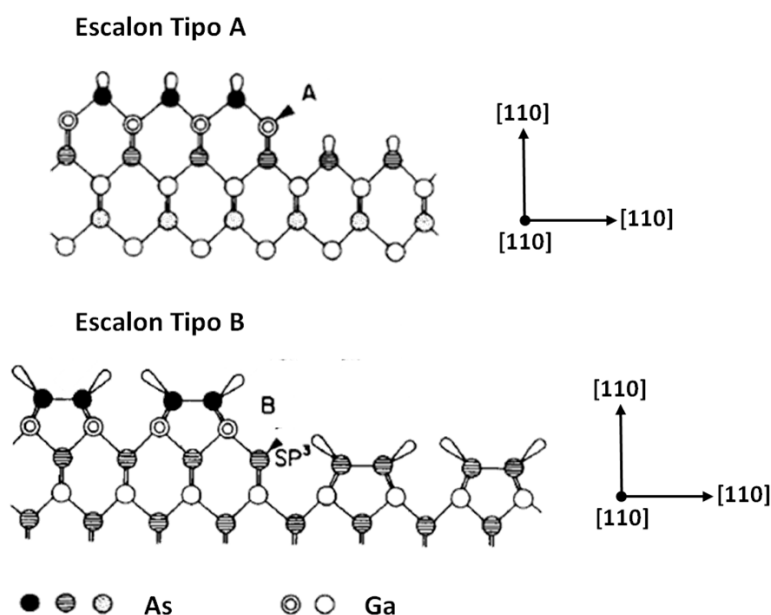


Figura 3.1 Esquema de los escalones atómicos tipo A y escalones tipo B en la superficie GaAs(001) estabilizada en As. Los escalones tipo A están terminados en átomos de Ga y los escalones tipo B en átomos de As. Figura adaptada de la referencia [24].

En segundo lugar hay que considerar la cinética de incorporación de los átomos de Ga e In en el interior de los agujeros fabricados en la superficie del sustrato. El interior de los agujeros contiene una alta densidad de escalones atómicos y facetas de tamaño nanométrico, cuya reactividad es determinante para explicar la nucleación selectiva de InAs. Existen dos tipos de escalones atómicos en una superficie de GaAs(001) estabilizada en As: escalones tipo A, acabados en átomos de Ga y paralelos a la dirección  $[1\bar{1}0]$ , y escalones tipo B, acabados en átomos de As y paralelos a la

dirección  $[110]$ . La Figura 3.1 muestra los esquemas de los escalones atómicos tipo A y tipo B en una superficie de GaAs(001) estabilizada en As [24].

Las facetas tipo A (cuya traza en la superficie (001) es paralela a la dirección  $[1\bar{1}0]$  y contienen esencialmente escalones terminados en Ga) y las facetas tipo B (cuya traza en la superficie (001) es paralela a la dirección  $[110]$  y contienen esencialmente escalones terminados en As) presentan diferente reactividad para los átomos en función de los parámetros de crecimiento. T. Nishinaga *et al.* han estudiado la cinética de incorporación en facetas (111)A y (111)B relativa a la cinética de incorporación en la superficie GaAs(001). Han demostrando experimentalmente que el flujo de material entre facetas durante el crecimiento depende de las condiciones de crecimiento [25,26]. Así han determinado que, bajo determinadas condiciones de crecimiento, existe un flujo neto de átomos de Ga desde la faceta (111)A a la superficie (001) y desde la superficie GaAs(001) a la faceta (111)B y que el sentido del flujo puede llegar a invertirse variando las condiciones de crecimiento [27].

La alta densidad de escalones presentes en el interior de los motivos grabados del sustrato y su reactividad bajo las condiciones de crecimiento empleadas para la deposición de InAs son determinantes para comprender la formación de nanoestructuras en estos motivos. En particular, la mayor reactividad de los escalones tipo B nos ha permitido explicar la formación de múltiples QD alineados en la dirección  $[110]$  en el interior de un motivo del grabado [28].

En resumen, la formación de nanoestructuras en los motivos grabados del sustrato es resultado de la interacción entre la existencia de mínimos locales del potencial químico superficial (directamente relacionada con la geometría del sustrato grabado y la diferencia de parámetro de red entre el material depositado y el sustrato) y la cinética de incorporación de In en las distintas facetas del GaAs presentes en el interior de los motivos grabados.

### **3.2. Estado actual del crecimiento puntos cuánticos de InAs en sustratos grabados**

En esta sección se exponen los resultados más relevantes en la literatura científica en el campo del crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs en función de la técnica empleada en la fabricación del sustrato grabado. Los sustratos grabados pueden emplearse para la fabricación de SCQDs con densidades en un rango muy amplio. Por ejemplo, se han fabricado SCQDs en patrones con periodicidades entre 100nm [29] y 10 $\mu$ m [30]. El control de la densidad es una característica diferenciadora del crecimiento de QDs sobre sustratos grabados ya que la densidad de SCQDs la define el patrón fabricado, mientras que el control de la densidad en el crecimiento de SAQDs es complicada, especialmente en el rango de baja densidad.

Aquí se atiende especialmente a aquellas aproximaciones que permiten la obtención SCQDs aislados, adecuados para su integración en dispositivos que requieren un único QD como elemento activo. Una amplia revisión de las diferentes aproximaciones existentes para conseguir el ordenamiento de QDs puede encontrarse en la referencia [31].

#### **3.2.1. Oxidación anódica de Aluminio (AAO)**

La oxidación anódica de aluminio (AAO, *aluminum anodic oxidation*) es una técnica de bajo coste que permite fabricar patrones ordenados de poros nanométricos en área extensa. J. Liang *et al.* propusieron emplear un membrana AAO como máscara para la fabricación de sustratos para el crecimiento de QDs de InAs ordenados [32]. El patrón es transferido al sustrato de GaAs mediante ataque seco RIE (*reactive ion etching*) y la membrana eliminada químicamente tras esta transferencia. Mediante crecimiento MBE se obtuvieron QDs de InAs ordenados en un área de 1cm<sup>2</sup> con una dispersión de tamaño de aproximadamente 10%. P. Alonso-González *et al.* han demostrado un proceso alternativo para obtener QDs de InAs ordenados empleando AAO [33]. La oxidación anódica de una capa de Al monolíticamente integrada y crecida por MBE como capa final del sustrato epitaxial de GaAs permite transferir el patrón ordenado a la superficie del sustrato para el crecimiento de QDs de InAs ordenados preservando al mismo tiempo la limpieza de la intercara de recrecimiento.

### 3.2.2. Litografía por haces focalizados de iones (FIB)

La técnica litográfica mediante haces de iones focalizados (FIB, *focused ion beam*) es una potente herramienta de nanofabricación y de modificación de superficies. La fabricación de sustratos grabados para crecimiento epitaxial requiere la optimización de las dosis de iones y demás parámetros de fabricación debido a que los haces de iones de Ga empleados pueden introducir daño en el material. Esta técnica de fabricación ha sido empleada en la Universidad de Bochum [34] y en la Universidad de Michigan [35]. El apilamiento de múltiples capas de QDs y optimización de los parámetros FIB de fabricación del sustrato ha permitido alcanzar una tasa de ocupación simple cercana al 100% en la sexta capa de SCQDs apilados con un espesor de capa espaciadora de GaAs de 20nm y una periodicidad del patrón de 2 $\mu$ m [36]. J. Lee *et al.* han demostrado la emisión del estado fundamental de SCQDs de InAs obtenidos en muestras con múltiples capa de QDs apiladas con un espesor de capa espaciadora de GaAs de 45nm [37,38].

### 3.2.3. Litografía por nanoimpresión (NIL)

La técnica de litografía por nanoimpresión (NIL, *nanoimprint lithography*) es una técnica de bajo coste y alta resolución que puede ser aplicada en área extensa. Ha sido aplicada a la fabricación de sustratos grabados de GaAs(001) para el crecimiento epitaxial de SCQDs de InAs en el Centro de Investigación de Optoelectrónica de la Universidad de Tampere [39]. T. Hakkarainen y colaboradores han demostrado el crecimiento de SCQDs ópticamente activos en patrones de líneas con diferentes orientaciones [40] y patrones de nanoagujeros [41]. El análisis de los SCQDs de InAs obtenidos en nanoagujeros, localizados a 30nm de la intercara de recrecimiento, muestra nanoestructuras de alta calidad óptica [42]. Han estudiado la influencia del tamaño del nanoagujero del patrón grabado en la anchura espectral de línea y la estadística de ocupación, demostrando un valor medio de anchura de línea de 123 $\mu$ eV con una tasa de ocupación simple del 39% para motivos con un diámetro de 80nm, un valor medio de anchura de línea de 75 $\mu$ eV con una tasa de ocupación simple del 70% para motivos con un diámetro de 100nm y un valor medio de anchura de línea de 57 $\mu$ eV con una tasa de ocupación simple del 22% para motivos con un diámetro de 120nm

[42]. En este caso la reducción del ensanchamiento espectral de las nanoestructuras conlleva una pérdida de control de la estadística de ocupación del sustrato. Ambos son aspectos fundamentales en el desarrollo de un proceso de fabricación de SCQDs para su aplicación en nuevos dispositivos y debe buscarse una optimización simultánea de ambos.

#### **3.2.4. Litografía por haz de electrones (EBL)**

La litografía por haz de electrones (EBL, *e-beam lithography*) es la técnica más utilizada en la fabricación de sustratos grabados para el crecimiento de SCQDs de InAs. Es una técnica litográfica muy versátil y de muy alta resolución. La principal limitación es la dificultad para extender esta técnica a áreas grandes y a procesos industriales.

En primer lugar consideraremos los resultados obtenidos en el grupo liderado por el Prof. A. Forchel en la Universidad de Würzburg. Este equipo ha establecido el apilamiento de SCQDs de InAs como una estrategia efectiva para incrementar la distancia entre la intercara de recrecimiento y las nanoestructuras activas y mejorar las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas. La periodicidad del patrón grabado se transfiere a un frente de crecimiento plano mediante el uso de una capa semilla de InAs que da lugar a una modulación de la tensión en el frente de crecimiento. Han abordado el estudio de la formación de SCQDs de InAs en sustratos grabados con diferentes periodicidades de patrón y han valorado el papel del proceso de transferencia del grabado al sustrato (ataque seco RIE frente a ataque químico húmedo) [43]. La estrategia de fabricación desarrollada ha permitido obtener SCQDs con líneas de emisión estrechas, demostrando experimentalmente un valor de mediana de anchura espectral de línea de  $113\mu\text{eV}$  [44], y una eficiencia cuántica de  $(47\pm 14)\%$  [45]. Han obtenido tasas de ocupación simple en el rango 48.8-77.5% en función de la dosis de exposición empleada en la litografía para la fabricación de los sustratos grabados [44] y han obtenido una alta uniformidad de los SCQDs, demostrando un ensanchamiento inhomogéneo de la emisión en conjunto de SCQDs de  $14.4\text{meV}$  [20]. Junto a esto han demostrado una alta precisión en el alineamiento de las nanoestructuras obtenidas para su integración en nuevos dispositivos [6,46].



El grupo liderado por el Prof. O.G. Schmidt ha estudiado el crecimiento de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) con diferentes periodicidades y el apilamiento de múltiples capas de QDs para la fabricación de cristales tridimensionales de QDs [17,18,23]. Han abordado el estudio de la formación de SCQDs de InAs aislados en patrones con periodicidades de hasta  $10\mu\text{m}$  y el estudio de la luminiscencia de las nanoestructuras obtenidas [8,30]. Empleando una capa semilla de nucleación y optimizando los procesos de preparación del sustrato grabado han logrado obtener SCQDs de InAs con propiedades ópticas comparables a las de SAQDs en términos de anchura de línea, demostrando experimentalmente un valor de mediana de  $13\mu\text{eV}$ , indistinguibilidad y una visibilidad de hasta  $V=0.73$  en medidas de interferencia de dos fotones en SCQDs localizados a  $22\text{nm}$  de la intercara de recrecimiento. Sin embargo la tasa de ocupación simple obtenida en esta estrategia de fabricación es inferior al 20% y presenta más de un 50% de las posiciones no ocupadas [47].

El grupo del Prof. D. A. Ritchie de la Universidad de Cambridge ha demostrado la obtención de SCQDs de InAs con un valor medio de anchura de línea de  $132\mu\text{eV}$ . Estos SCQDs están localizados a  $15\text{nm}$  de la intercara de recrecimiento y alcanzan una tasa de ocupación simple de hasta el 70% [48]. Estas nanoestructuras han sido empleadas para la generación de fotones individuales en chips de guía de onda [49].

En el Laboratorio de Investigación Naval en Washington M. Yakes *et al.* han desarrollado un nuevo diseño de sustratos grabados en que se combinan nanoagujeros y líneas [50]. Explotando la asimetría del proceso de crecimiento de GaAs han logrado incrementar el espesor de la capa *buffer* hasta  $90\text{nm}$  para obtener SCQDs con alta calidad óptica, demostrando experimentalmente un valor de mediana de anchura de línea de  $19\mu\text{eV}$ . El espaciado de las líneas del patrón es un parámetro crítico en la nucleación de InAs en los nanoagujeros y permite controlar la estadística de ocupación en los nanoagujeros. Para un espaciado óptimo de  $240\text{nm}$  se alcanza una tasa de ocupación simple del 70%. Pese a las óptimas propiedades ópticas, la integración de las nanoestructuras obtenidas en dispositivos puede presentar dificultades debido a que el frente de crecimiento no es plano y a que la capacidad para controlar la estadística de ocupación está ligada a los parámetros de diseño del grabado.

Finalmente, podemos destacar el trabajo del grupo del Prof. E. Kapon en la Escuela Politécnica Federal de Lausana. Han desarrollado una estrategia de crecimiento mediante MOCVD de SCQDs de InGaAs en sustratos grabados [51,52], a diferencia del resto de trabajos referidos en esta sección en que la técnica de crecimiento empleada es MBE. El patrón es fabricado en sustratos GaAs(111)B y consiste en pirámides invertidas que exponen facetas (111)A. Esta técnica permite obtener nanoestructuras con una altísima homogeneidad, demostrando desviaciones en la energía de emisión inferiores a 1meV en áreas de varios mm<sup>2</sup>, y un alto grado de control de la energía de emisión de los SCQD fabricados en un rango de energías  $E \approx 1.33\text{-}1.43\text{eV}$  [52,53]. Un modelo de crecimiento desarrollado por E. Pelucchi *et al.* muestra cómo los procesos de migración, descomposición e incorporación de los precursores y los parámetros geométricos del grabado permiten controlar la energía de emisión [54].

Empleando esta estrategia de crecimiento L.O. Mereni *et al.* ha demostrado el crecimiento de SCQDs de InGaAs en este tipo de sustratos grabados con alta uniformidad, obteniendo experimentalmente un valor de desviación estándar de la emisión de 1.19meV, y con un valor mínimo de la anchura de línea de 18μeV [55].

### **3.2.5. Litografía de oxidación local mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM)**

Se trata de la técnica litográfica empleada en este trabajo de tesis. La técnica de litografía de oxidación local por AFM es una herramienta muy potente para la fabricación de los sustratos grabados ya que permite modificar directamente la superficie del sustrato sin emplear resinas como máscara litográfica, lo que reduce el número de pasos tecnológicos en la fabricación y hace más sencillo el procedimiento de preparación de los sustratos, y proporciona una precisión de posicionamiento en el rango de nanométrico. Sin embargo es una técnica lenta que es difícilmente aplicable en área extensa y en procesos industriales de fabricación.

Esta técnica de nanofabricación ha sido empleada por diferentes autores. J. S. Kim *et al.* demostraron la utilización de la oxidación local mediante AFM para fabricar nanoagujeros en sustratos de GaAs y el crecimiento selectivo de SCQDs de InAs empleando epitaxia de gotas (*droplet epitaxy*) [56]. H. Z. Song *et al.* han demostrado el crecimiento selectivo de SCQDs de InGaAs en GaAs mediante MBE [57] y SCQDs de

InAs en InP mediante MOCVD [58] en nanoagujeros fabricados empleando oxidación local AFM. Finalmente, K. M. Cha *et al.* [59] han empleado la litografía de oxidación local AFM para el crecimiento de SCQDs de InAs y han demostrado la utilización de éstos en dispositivos SET (*single electron transistor*) [60]. Sin embargo los SCQDs obtenidos, localizados a 7nm de la intercara de recrecimiento, presentan una emisión deficiente y no muestran líneas bien definidas.

El trabajo desarrollado en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CSIC), iniciado por el Dr. J. Martín Sánchez [61], en el crecimiento de SCQDs de InAs empleando la técnica de litografía de oxidación local por AFM ha permitido demostrar la emisión de fotones individuales en nanoestructuras posicionadas [62]. En el presente trabajo de tesis se demostrará la obtención en este tipo de sustratos de SCQDs de InAs con una tasa de ocupación simple de 89% empleando una capa semilla de nucleación bajo condiciones de crecimiento óptimas [21], logrando un valor medio de anchura espectral de línea de  $156\mu\text{eV}$  y un valor mínimo de  $64\mu\text{eV}$  en SCQDs localizados a 15nm de la intercara de recrecimiento [63].

Los resultados recogidos en esta sección muestran el gran interés existente en la obtención de QDs con control en su lugar de formación para su aplicación en nuevos dispositivos optoelectrónicos por parte de múltiples grupos de investigación en el mundo. Aunque existe una gran actividad en este campo, la obtención de SCQDs con propiedades ópticas comparables a las de SAQDs y simultáneamente con un alto control en la estadística de ocupación del patrón en un proceso compatible con la fabricación de dispositivos es un problema no resuelto a día de hoy y permanece como un reto tecnológico.

### **3.3. Fabricación y preparación de sustratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local AFM**

Los patrones son fabricados en sustratos epitaxiales de GaAs(001). Estos sustratos consisten en 500nm de GaAs crecidos por MBE sobre sustratos GaAs(001) *Epi-Ready™*

disponibles comercialmente, empleando una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{Ga})=1\text{ML/s}$ , con una relación de flujo  $V/\text{III}\approx 8$  y una temperatura de sustrato  $T_s=580^\circ\text{C}$ .

En este trabajo, inicialmente se emplearon los sustratos epitaxiales sin tratamientos adicionales (Sección 3.4) y posteriormente se emplearon estos sustratos sometidos a un proceso de preparación con el objeto de producir un óxido superficial en condiciones controladas (Sección 3.5, 3.6 y 3.7). Producir el óxido superficial de forma controlada permite que el proceso de oxidación local se realice sobre una capa de óxido de espesor y composición similar en diferentes muestras. El proceso de preparación consiste en un ataque químico húmedo con HF (49%, 5 minutos), en el que se elimina el óxido nativo superficial, y la posterior oxidación térmica de la superficie durante 2 minutos a  $T=200^\circ\text{C}$ . Una vez completado el proceso, los sustratos epitaxiales se mantienen en atmósfera de  $\text{N}_2$  para su conservación hasta que se lleva a cabo el grabado de la superficie mediante litografía de oxidación local por AFM.

La Figura 3.2 muestra imágenes AFM correspondientes a un sustrato comercial *Epi-Ready™* (3.2.a) en que se observa su morfología característica con las líneas de pulido, un sustrato epitaxial (3.2.b) en que se observa una morfología superficial con terrazas atómicas y este mismo sustrato tras el proceso de preparación (3.2.c); el valor cuadrático medio (rms, *root mean square*) de la rugosidad superficial es 0.239nm, 0.197nm, 0.217nm, respectivamente. La rugosidad superficial aumenta ligeramente tras el proceso de preparación y la morfología superficial pasa a ser ligeramente granulada. No obstante, el proceso de preparación permite obtener un óxido superficial en condiciones controladas para que el proceso de fabricación de los sustratos grabados mediante litografía de oxidación por AFM sea más reproducible; el proceso se realiza sobre una capa de óxido de espesor y composición similar en todos los puntos de la superficie y para todos los sustratos grabados a fabricar.

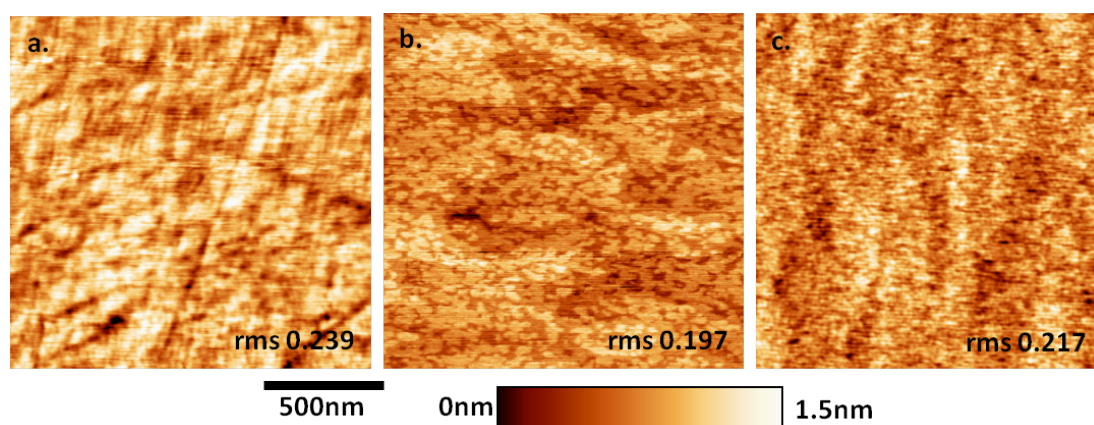


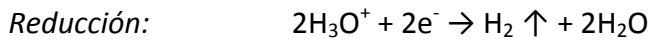
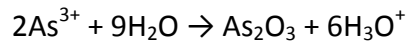
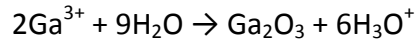
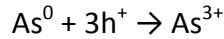
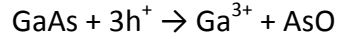
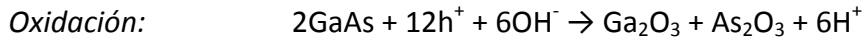
Figura 3.2 Imágenes AFM ( $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie de GaAs(001) de un sustrato comercial *Epi-Ready™* (a), un sustrato epitaxial (b) y un sustrato epitaxial tras el tratamiento de preparación (c).

Finalmente es importante destacar la importancia de emplear sustratos epitaxiales para la fabricación de los sustratos grabados para el crecimiento de SCQDs. Se ha demostrado experimentalmente que SAQDs de InAs próximos a la intercara de recrecimiento presentan una mayor eficiencia de emisión cuando son crecidos sobre sustratos epitaxiales frente a sustratos comerciales [64]. Dado que los SCQDs crecidos en sustratos grabados se encuentran necesariamente próximos a la intercara de recrecimiento, utilizar un sustrato epitaxial permitirá alcanzar mayores eficiencias de emisión en estas nanoestructuras.

### 3.3.1. Litografía de oxidación local AFM en GaAs(001)

Los sustratos epitaxiales de GaAs(001) son grabados mediante litografía de oxidación local AFM (sección 2.2.2.1). Esta técnica de litografía permite fabricar motivos nanométricos sin emplear resinas ni mascarar en la fabricación, lo que constituye una ventaja frente a otros métodos que las utilizan, como EBL o NIL, ya que simplifica el proceso de preparación y limpieza del sustrato. La superficie de sustrato es modificada localmente aplicando entre la punta de AFM y la muestra pulsos de voltaje negativos respecto a la muestra, conectada a tierra. Los pulsos de voltaje inducen la formación de un menisco de agua que actúa como celda electroquímica de tamaño nanométrico, en la que tiene lugar la reacción de oxidación-reducción. El tamaño del motivo de óxido generado está determinado por el tamaño del menisco de agua. En el caso de

sustratos de GaAs las reacciones propuestas para el proceso de oxidación anódica local son [61]:



En este trabajo de tesis se ha empleado un equipo AFM Nanotec (sección 2.2.3) operando en modo dinámico en modulación de amplitud AM-AFM para la fabricación de los sustratos grabados mediante litografía de oxidación local. Se han empleado voltajes de oxidación en el rango  $V_{ox}=12\text{-}20\text{V}$  y tiempos de oxidación en el rango  $t_{ox}=50\text{ms-}5000\text{ms}$ . Los óxidos fabricados son caracterizados con tres parámetros geométricos extraídos a partir de imágenes AFM (ver Figura 3.3.d): altura del óxido  $h_{ox}$  (medida respecto al nivel promedio de la superficie de la muestra), el radio del óxido  $r_{ox}$  (tomado en la base del óxido fabricado) y volumen del óxido  $Vol_{ox}$  (obtenido integrando el volumen del motivo sobre el nivel promedio de la superficie).

La Figura 3.3 presenta la evolución de los parámetros geométricos ( $h_{ox}$ ,  $r_{ox}$  y  $Vol_{ox}$ ) de motivos de óxido fabricados con un voltaje de oxidación fijo  $V_{ox}=17.5\text{V}$  en función el tiempo de oxidación  $t_{ox}$ . El tamaño del motivo de óxido fabricado crece con el tiempo de oxidación. El crecimiento inicial ( $t_{ox}<2000\text{ms}$ ) es más rápido, mientras que para tiempos de oxidación mayores ( $t_{ox}\geq 2000\text{ms}$ ) el crecimiento en altura se ralentiza y cobra importancia el crecimiento lateral del motivo de óxido.

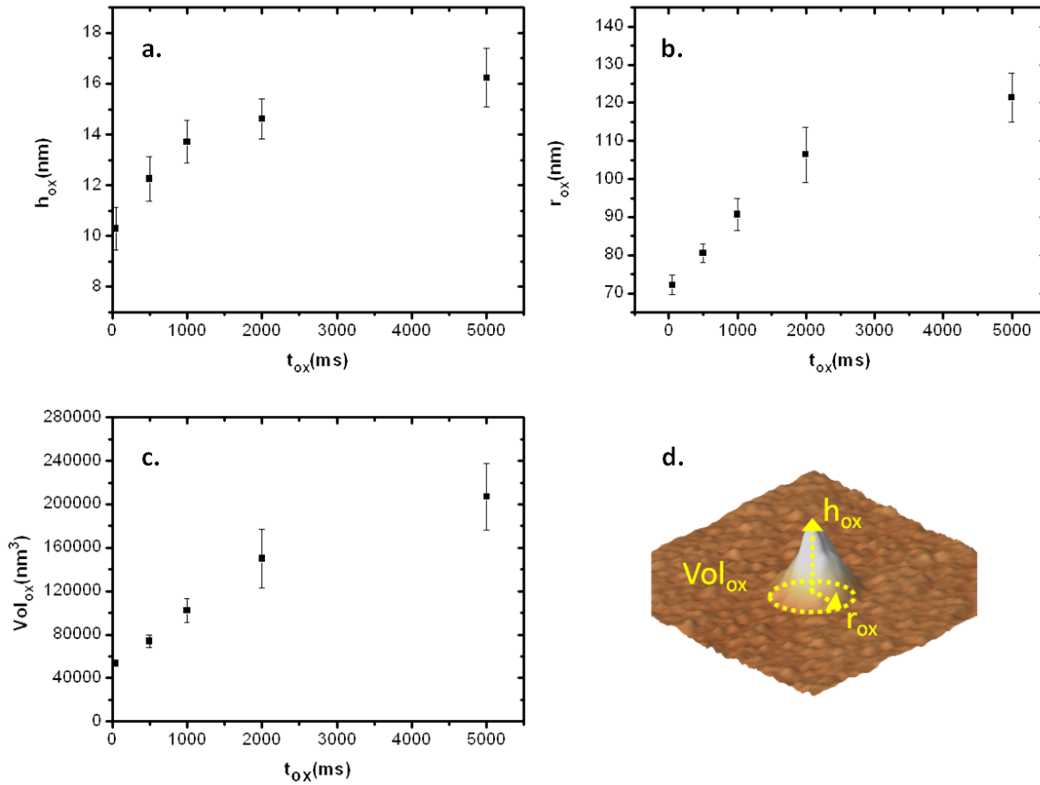


Figura 3.3 Altura de óxido  $h_{ox}$  (a) radio de óxido  $r_{ox}$  (b) y volumen de óxido  $Vol_{ox}$  (c) para motivos de óxido fabricados con  $V_{ox}=17.5V$  y diferentes tiempos de oxidación ( $t_{ox}=50-5000ms$ ). Los valores representados corresponden a promedios obtenidos sobre 5 óxidos para cada condición de oxidación, las barras de error representan la desviación estándar. Se incluye un esquema de los parámetros geométricos (d) de los óxidos representados en a, b y c.

La capacidad para fabricar motivos con precisión nanométrica de forma reproducible es un requisito indispensable de cualquier técnica de nanofabricación empleada en la fabricación de sustratos para la obtención de SCQDs. Fijados unos parámetros de oxidación ( $V_{ox}$  y  $t_{ox}$ ) para la fabricación de una matriz de motivos de óxido se ha obtenido que existe una desviación estándar promedio en la altura ( $h_{ox}$ ) y radio de óxido ( $r_{ox}$ ) del 7% y 11%, respectivamente, en nuestro sistema experimental. Estos valores caracterizan la dispersión en la geometría de los motivos fabricados propia del método de fabricación de sustratos grabados utilizado en este trabajo de tesis. Será importante evaluar la robustez del proceso de nucleación de InAs frente a variaciones de la geometría del motivo durante el desarrollo de un proceso de obtención de SCQDs de InAs.

### 3.3.1.1. Patrones de nanoagujeros

Los motivos de óxido generados en la oxidación anódica local se expanden sobre la superficie del semiconductor debido al mayor volumen específico de las especies de óxido generadas respecto al material semiconductor. La eliminación selectiva de los óxidos fabricados permite obtener nanoagujeros en la superficie del sustrato. Estos nanoagujeros serán usados como posiciones de nucleación preferente para el crecimiento de InAs permitiendo obtener puntos cuánticos con control en posición SCQDs. El ataque selectivo de los motivos de óxido puede hacerse mediante diferentes procesos, entre ellos, un ataque químico húmedo (ácido: HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o mediante un tratamiento con H atómico *in situ* en el reactor MBE.

La Figura 3.4 presenta un patrón de 7x7 óxidos fabricados mediante litografía de oxidación local AFM (3.4.a) y los correspondientes nanoagujeros obtenidos tras su ataque selectivo (3.4.b). La periodicidad del patrón es de  $\sim 2\mu\text{m}$ . Todas las muestras presentadas en este capítulo tienen esta periodicidad. Este periodo permite obtener nanoestructuras con una densidad de  $\rho_{\text{QD}} \approx 2.5 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$ , adecuada para la integración de un único QD en microcavidades de cristal fotónico bidimensionales fabricadas en membranas de GaAs(001). La superficie plana en torno a cada motivo es similar al área de una microcavidad de cristal fotónico bidimensional. En la Figura se presentan en detalle las imágenes un motivo de óxido (3.4.c) y el correspondiente nanoagujero (3.4.e) junto con perfiles donde se indican los parámetros empleados para la caracterización geométrica de los motivos de los sustratos grabados (3.4.d y 3.4.f). Para los motivos de óxido emplearemos la altura de óxido,  $h_{\text{OX}}$ , y el radio de óxido,  $r_{\text{OX}}$ , introducidos previamente (Figura 3.3.d). En el caso del nanoagujero son la profundidad del agujero,  $d$ , (medida respecto al nivel promedio de la superficie de la muestra) y el radio del agujero,  $r$ , (tomado en la boca del agujero). Además definimos el volumen total de óxido  $V_{\text{OX}}^{\text{TOTAL}}$  como la suma de volumen de óxido sobre la superficie más el volumen del óxido bajo la superficie, que se revela cuando el óxido es eliminado.

Los valores de estos parametros geométricos de caracterización de óxidos y nanogujeros son extraídos mediante un análisis sistemático empleando *scripts* de MATLAB de imágenes AFM en un área máxima  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  con resolución de



1024x1024pixels. En estas imágenes el tamaño de pixel es por tanto menor que el radio nominal de las puntas AFM empleadas. En la adquisición de las imágenes se han ajustado cuidadosamente los parámetros de realimentación y se han usado bajas velocidades de barrido para reducir posibles artefactos en la medida.

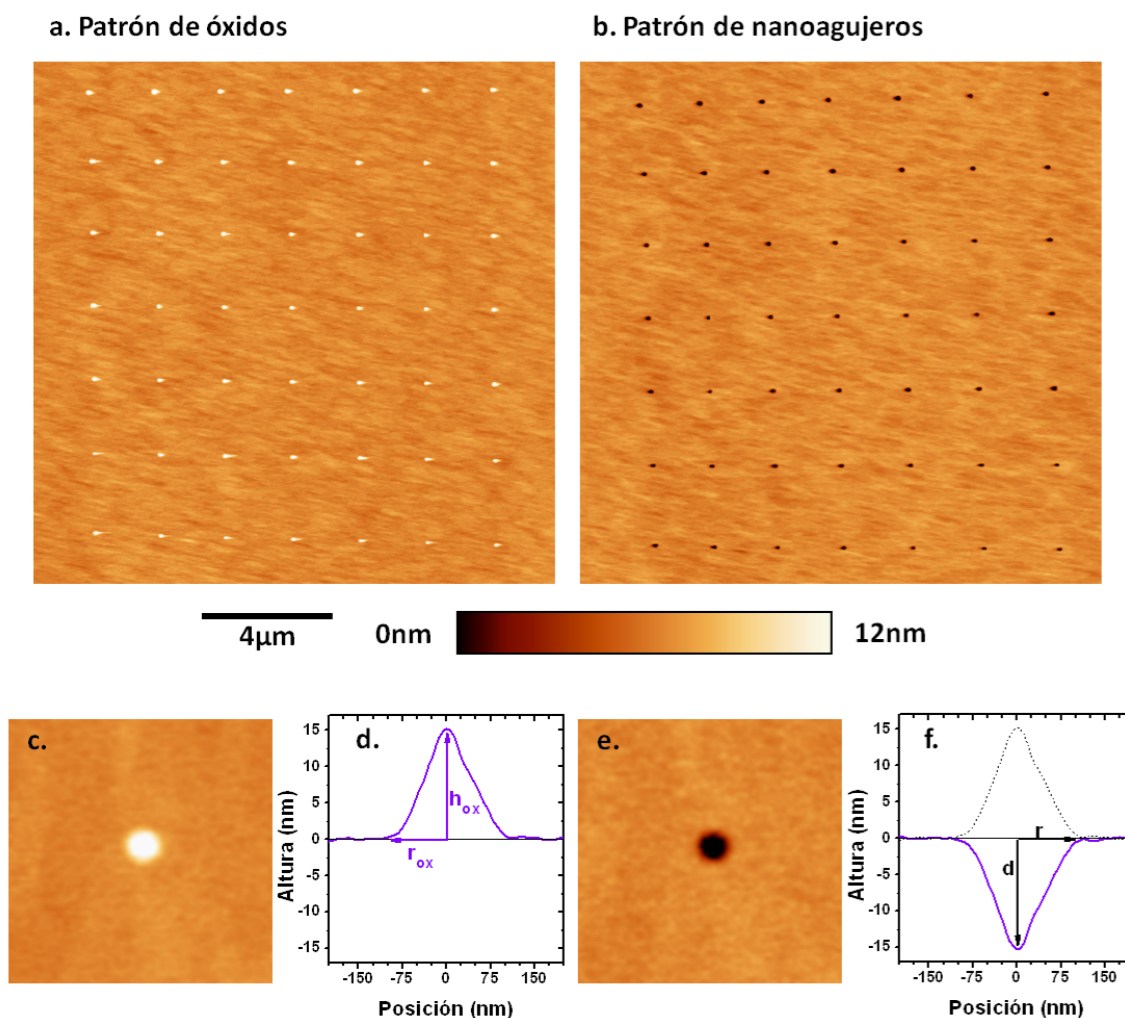


Figura 3.4 Imágenes AFM de un patrón de 7x7 motivos de óxido (a) y el correspondiente patrón de nanoagujeros obtenido tras la eliminación selectiva de los óxidos fabricados (b). Se incluyen imágenes AFM en detalle y perfiles de un óxido (c, d) y un nanoagujero (e, f). Se indican los parámetros geométricos empleados para su caracterización:  $h_{ox}$  y  $r_{ox}$  y  $d$  y  $r$ .

Se realizó un análisis estadístico de los parámetros geométricos de óxidos y nanogujeros en un conjunto de más de 50 motivos. Los motivos incluidos en este análisis fueron fabricados en tres muestras diferentes sobre sustratos epitaxiales sometidos al proceso de preparación descrito en la sección 3.3, que como se ha descrito anteriormente permite obtener un óxido superficial de espesor y composición similar en todos los puntos de la superficie y para todos los sustratos. A partir de la

comparación entre el motivo de óxido de partida y el nanoagujero correspondiente (obtenido tras el ataque químico selectivo del óxido) se ha podido determinar que la geometría de los nanogujeros obtenidos tras el ataque selectivo es similar a la del óxido sobre la superficie del semiconductor [28]. Las dimensiones laterales de los agujeros obtenidos se corresponden con las dimensiones laterales de los óxidos con una precisión de  $\pm 5\text{nm}$  y la profundidad  $d$  del agujero medida por AFM es aproximadamente igual a la altura del óxido  $h_{ox}$  correspondiente. Definimos el parámetro  $rel\_h$  como la relación  $d/h_{ox}$  cuyo valor experimental medio obtenido es 0.96, con una desviación estandar de 0.15. K. M. Cha *et al.* han reportado relaciones geométricas similares en motivos de óxido fabricados con parámetros de oxidación diferentes a los empleados en este trabajo [60].

Considerando las relaciones geométricas entre el óxido fabricado y el nanogujero obtenido y asumiendo que la composición del óxido generado es fundamentalmente  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$  (la reacción principal de oxidación es  $2\text{GaAs} + 12\text{h}^+ + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$ ), puede escribirse la expresión [61]:

$$\frac{V_{Ox}^{TOTAL}}{V_{GaAs}} \approx \frac{V_{Ga_2O_3} + V_{As_2O_3}}{V_{GaAs}} \approx \frac{d + h_{ox}}{d} \approx 2$$

Las densidades molares de  $\text{GaAs}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$  son  $24.77\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $65.74\text{cm}^3/\text{mol}$  y  $68.04\text{cm}^3/\text{mol}$ , respectivamente. Para una relación estequiométrica en que se genera un mol de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y un mol de  $\text{As}_2\text{O}_3$  a partir de dos moles de  $\text{GaAs}$  el valor sería 2.7, frente al valor encontrado experimentalmente. A partir del valor experimental ( $\approx 2$ ) puede calcularse una relación molar en el óxido fabricado  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_3 \approx 1.9$ , es decir son motivos ricos en  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . El alto contenido de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  puede ser explicado por la naturaleza volátil y soluble de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y por la reacción de  $\text{As}_2\text{O}$  en la intercara generando  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}$  [65,66]. En este sentido, Y. Okada *et al.* establecieron experimentalmente una relación molar  $V_{Ga_2O_3}/V_{As_2O_3} > 1.5$  en óxidos fabricados mediante litografía de oxidación AFM a partir de medidas espectroscópicas XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) [67].

### 3.3.2. Localización de las áreas litografiadas

La litografía de oxidación local AFM está limitada a área pequeña. En este trabajo de tesis el área de litografía habitualmente utilizada para la fabricación de patrones de 7x7 motivos es  $18 \times 18 \mu\text{m}^2$ . Por tanto es necesario desarrollar un sistema de localización para poder caracterizar las nanoestructuras crecidas en los sustratos grabados y poder relacionar estas nanoestructuras unívocamente con los motivos de óxido de partida del sustrato grabado que determinan su lugar de formación. Para ello, previamente a la etapa de litografía AFM de los sustratos epitaxiales, se realiza el grabado mediante un *scribber* de dos líneas perpendiculares alineadas aproximadamente con las direcciones  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$  que serán las que se usen como referencia.

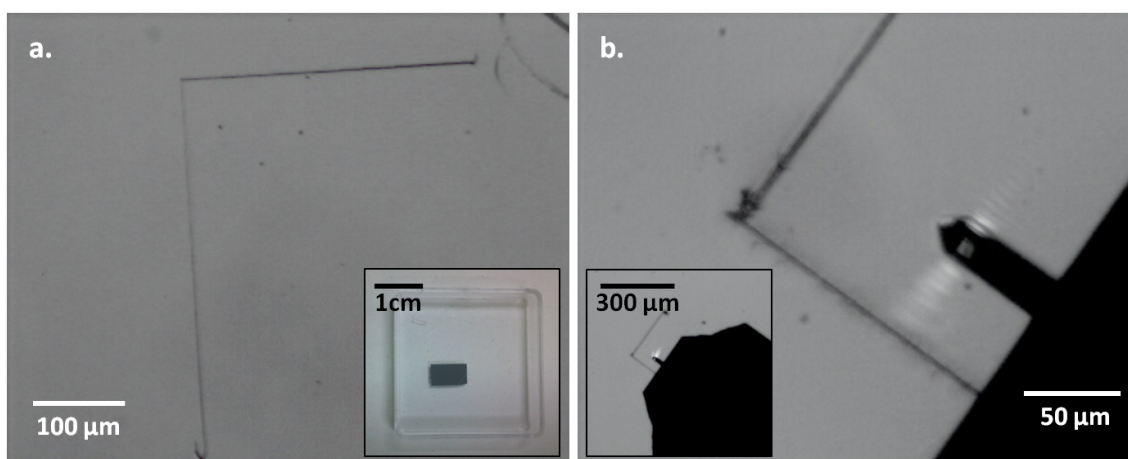


Figura 3.5 Imágenes tomadas en el microscopio óptico del equipo AFM de las líneas de referencia fabricadas mediante un *scribber* en la superficie de la muestra (a) y la micropalanca en la región delimitada por las líneas de referencia durante la fabricación de un patrón mediante litografía de oxidación local AFM (b).

El equipo AFM cuenta con un microscopio óptico y una cámara de video, con los que podemos tomar una imagen de la posición relativa de la micropalanca a las líneas de referencia durante la etapa de litografía. Esta imagen hace posible recuperar la posición relativa de la micropalanca respecto a las líneas de referencia y localizar las áreas litografiadas con una precisión de aproximadamente  $5 \mu\text{m}$ . La Figura 3.5.a muestra las marcas de referencia grabadas en la superficie de la muestra. El *inset* en 3.5.a presenta una imagen de la muestra completa empleada en la fabricación. La Figura 3.5.b muestra la micropalanca durante la etapa de litografía de oxidación local.

Este procedimiento permite caracterizar mediante AFM el proceso de crecimiento en sus diferentes etapas.

Además, la caracterización óptica de las nanoestructuras crecidas en los sustratos grabados requiere la fabricación de marcas de referencia que sean fácilmente identificables en el microscopio confocal donde se realizarán las medidas de  $\mu\text{PL}$ . Para ello, tras completar el crecimiento, se fabrican mediante litografía óptica marcas metálicas que consisten en una cuadrícula y que emplearemos como sistema de coordenadas para localizar las áreas litografiadas. En la litografía se emplea PMMA (poli-metil metacrilato) como resina y se usan las líneas de referencia realizadas con el *scribber* para el posicionamiento de la máscara. La metalización se realiza mediante evaporación por haz de electrones de metales y consiste en una capa de Cr (5nm) para facilitar la adherencia y una capa de Au (40nm), que proporciona un buen contraste en el sistema de caracterización de  $\mu\text{PL}$ , dada la diferencia de reflectividad entre Au y la superficie del semiconductor GaAs. La Figura 3.6 muestra una de las estructuras fabricadas para la localización de las nanoestructuras en el microscopio confocal. El tamaño total de la estructura es de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  y contiene una cuadrícula  $5 \times 10$  con áreas de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . La imagen se ha tomado con el microscopio integrado del equipo AFM y se muestran también las líneas grabadas con el *scribber* que constituyen nuestra referencia para la localización en la caracterización morfológica y nos permiten saber por tanto el lugar en la cuadrícula en que se encuentran las matrices de nanoestructuras fabricadas. Empleando esta cuadrícula como sistema de coordenadas en el equipo de caracterización óptica mediante  $\mu\text{PL}$  y aprovechando la capacidad de *scanning* implementada en este equipo podremos identificar la emisión de las nanoestructuras fabricadas en los motivos definidos por el grabado.

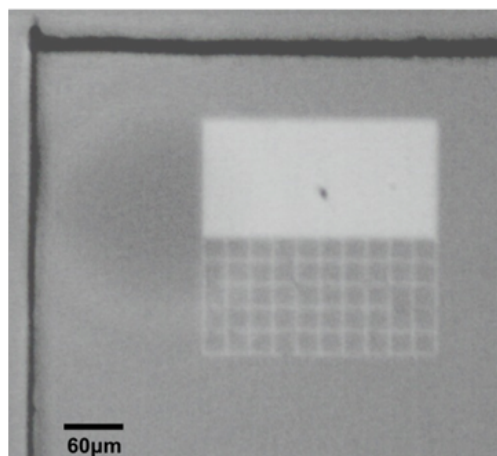


Figura 3.6 Imagen tomada en el microscopio óptico del equipo AFM de una de las cuadrículas metálicas fabricadas para la localización de las matrices de SCQDs en el equipo de caracterización óptica por  $\mu$ PL. El tamaño total de la estructura es de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . En la imagen también se muestran las líneas de referencia fabricadas con el *scribber*.

En resumen, la litografía de oxidación permite fabricar sustratos grabados de GaAs(001) para el crecimiento de SCQDs de InAs sin emplear resinas o máscaras de litografía. Fijados los parámetros de fabricación ( $V_{\text{ox}}$  y  $t_{\text{ox}}$ ) existe una desviación estándar promedio en la altura y radio de óxido de los motivos de óxido del 7% y 11%, respectivamente, en nuestro sistema experimental. La eliminación selectiva de los óxidos fabricados permite obtener nanoagujeros cuya geometría es similar a la del óxido de partida correspondiente, con una relación entre la profundidad del agujero y la altura del óxido  $\text{rel}_h$  de 0.96, con una desviación estándar de 0.15. Además se han desarrollado los métodos de localización necesarios para poder acceder repetidamente a las áreas litografiadas para realizar la caracterización morfológica mediante AFM de las distintas etapas del proceso de crecimiento de SCQDs y su caracterización óptica mediante  $\mu$ PL.

### 3.3.3. Desorción del óxido superficial

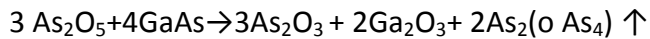
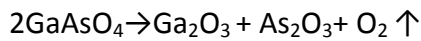
El crecimiento epitaxial en sustratos de GaAs comienza con la desorción del óxido superficial de las muestras. En MBE se emplea convencionalmente un proceso de desorción térmica, pero este proceso no es compatible con el crecimiento en sustratos grabados por lo que deben emplearse otros procedimientos como la desorción asistida

con Ga o mediante H atómico, método empleado en este trabajo de tesis. A continuación se describen diferentes métodos de desorción del óxido superficial.

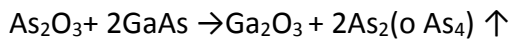
#### 3.3.3.1. Desorción térmica

El tratamiento convencional en el crecimiento de GaAs(001) mediante MBE para la desorción del óxido superficial consiste en un tratamiento en el que la temperatura del sustrato se eleva hasta temperaturas  $T \approx 600^\circ\text{C}$  [68,69] para lograr la desorción de las distintas especies de óxido presentes en la superficie del sustrato [70].

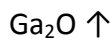
Las especies  $\text{GaAsO}_4$  y  $\text{As}_2\text{O}_5$  se descomponen generando  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ :



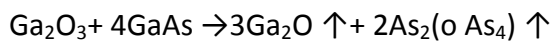
La especie  $\text{As}_2\text{O}_3$  se descompone a temperaturas en el rango  $T=320\text{-}400^\circ\text{C}$ :



La especie  $\text{Ga}_2\text{O}$  se desorbe a temperaturas en el rango  $T=350\text{-}400^\circ\text{C}$  [71]:



La especie  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  permanece en la superficie a temperaturas superiores a  $\text{Ga}_2\text{O}$  y su desorción se produce en el rango de temperatura  $T=500\text{-}600^\circ\text{C}$  mediante la reacción [72,73]:

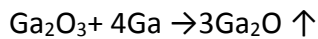


El proceso de desorción térmico implica la reacción de especies de óxido con el sustrato de GaAs, consumiendo material del sustrato [74]. Este proceso genera una morfología característica con la formación de agujeros en la superficie del sustrato (*pitting*) [69]. Estos agujeros compiten con las posiciones del grabado como lugares de nucleación preferente para el In, por lo que la desorción térmica del óxido superficial se considera incompatible con el crecimiento sobre sustratos grabados. Alternativamente, J. Tommila *et al.* han desarrollado un tratamiento químico de preparación de sustratos grabados empleando disoluciones de HCl:IPA (*isopropyl*

*alcohol*), que genera una superficie de GaAs rica en As, y  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  que produce un óxido superficial que puede ser desorbido en un ciclo térmico de 5 minutos a  $T=590^\circ\text{C}$  manteniendo la planitud de la superficie sin dañar el patrón grabado y que por tanto es compatible con el crecimiento de nanoestructuras posicionadas [39].

### 3.3.3.2. Desorción asistida con Ga

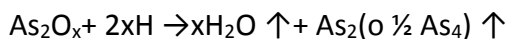
El proceso de desorción del óxido nativo consiste fundamentalmente en la reducción de especies de óxidos  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en especies volátiles. Entre ellas, el mecanismo que requiere mayor temperatura es la reacción de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  con el GaAs del sustrato. Y. Asaoka desarrolló un proceso en que se suministra Ga a la superficie para lograr la reducción de las especies de óxido. En este proceso se consigue la reducción de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  con una temperatura de trabajo de  $440^\circ\text{C}$  [75]:

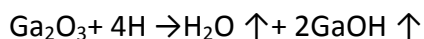


Este proceso permite eliminar el óxido superficial en sustratos GaAs con menor temperatura de trabajo ( $T=440^\circ\text{C}$ ) y una importante mejora en la rugosidad superficial del sustrato respecto al proceso térmico convencional [76]. Esta técnica requiere un calibrado preciso de la cantidad de Ga suministrada para evitar la acumulación de Ga y formación de gotas en la superficie. Dada la menor temperatura de trabajo esta técnica es compatible con el crecimiento en sustratos grabados. Se ha empleado en el crecimiento de SCQDs de InAs ópticamente activos en sustratos GaAs (001) grabados mediante EBL [77].

### 3.3.3.3. Desorción mediante H atómico

La utilización de H atómico permite desorber el óxido superficial en sustratos de GaAs con menor temperatura de trabajo en un proceso compatible con el crecimiento en sustratos grabados. Se emplea un flujo de H atómico para lograr la reducción de los óxidos superficiales en especies volátiles a temperaturas menores que las de desorción térmica [78]:





Se ha demostrado que este método elimina eficientemente las impurezas de C [79] y permite preparar superficies adecuadas para la fabricación de nanoestructuras ópticamente activas próximas a la intercara de recrecimiento [64].

En este trabajo de tesis emplearemos el *cracker* de H disponible en el equipo MBE2 de IMM-CSIC (sección 2.1.2) como fuente de H atómico para la desorción del óxido superficial en los sustratos grabados. Emplearemos como temperaturas de trabajo  $T_s=490^\circ\text{C}$  y  $T_s=450^\circ\text{C}$ , suministrando simultáneamente H atómico y  $\text{As}_4$ . Suministrar  $\text{As}_4$  permite compensar las pérdidas de As de la superficie, que podrían dar lugar a la formación de zonas ricas de Ga en la superficie degradando la planitud de la misma. El proceso se realiza en la cámara de crecimiento MBE y durante el tratamiento con H atómico las bombas iónicas se apagan y el bombeo se realiza a través de la precámara con la bomba turbomolecular de la esclusa.

La Figura 3.7 presenta imágenes AFM de sustratos Epi-Ready™ tras la desorción del óxido superficial mediante el tratamiento térmico convencional con una temperatura máxima  $T_s=600^\circ\text{C}$  (3.7.b) y el tratamiento con H atómico (3.7.a) empleado en este trabajo, con una temperatura  $T_s=450^\circ\text{C}$ . Se observa el dañado de la superficie (*pitting*) durante el tratamiento térmico (3.7.b) con agujeros distribuidos de forma aleatoria con dimensiones similares a las de los motivos que emplearemos en este trabajo para la nucleación selectiva de InAs. El valor rms de la rugosidad superficial de la muestra sometida al tratamiento con H atómico es 0.326nm, similar a la rugosidad inicial del sustrato *Epi-Ready™*, frente a 1.24nm de la muestra sometida al proceso de desorción térmico.



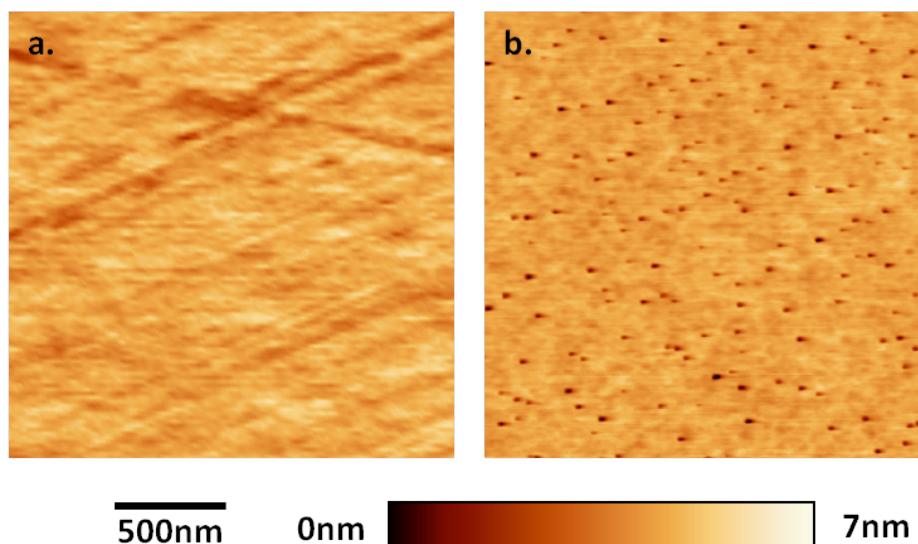


Figura 3.7 Imágenes AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) de un sustrato Epi-Ready™ tras la desorción del óxido nativo mediante un tratamiento con H atómico (a) y tras la desorción térmica convencional (b).

El tratamiento mediante H atómico permite llevar a cabo la desorción del óxido superficial de sustratos de GaAs(001) preservando la morfología del sustrato. Es un tratamiento compatible con sustratos grabados que emplearemos en este trabajo de tesis en los distintos procesos de crecimiento de SCQDs abordados.

### 3.4. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) I: Resultados iniciales

En esta sección se presentan los resultados experimentales iniciales relativos al crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) fabricados mediante litografía de oxidación local por AFM. Se describe el proceso de crecimiento de SCQDs de InAs sobre capas *buffer* de GaAs de 15nm de espesor y se presentan medidas de caracterización morfológica mediante AFM y caracterización óptica mediante  $\mu\text{PL}$  de las nanoestructuras obtenidas.

#### 3.4.1. Crecimiento selectivo de SCQDs de InAs

Los sustratos grabados para el crecimiento de SCQDs de InAs fueron fabricados mediante litografía de oxidación local AFM. Las muestras presentadas a lo largo de esta sección, que corresponden a los primeros resultados de crecimiento sobre

sustratos grabados de este trabajo, fueron fabricadas sobre sustratos epitaxiales de GaAs(001) sin el proceso de preparación descrito en la sección 3.3 por lo que el óxido superficial puede presentar variaciones de espesor o composición entre diferentes muestras y diferentes puntos de una muestra. El proceso de oxidación local puede por tanto depender del punto de fabricación, dando lugar a un menor control del proceso y de la geometría inicial de los motivos del sustrato grabado. Se fabricaron diferentes muestras con patrones de óxidos de 4x4 y 7x7 motivos, con periodicidad de  $\sim 2\mu\text{m}$ . Estos sustratos son pegados con In en obleas de Si de 3" en una placa térmica y cargados al sistema MBE a través de la esclusa. La esclusa se bombea hasta una presión  $P < 5 \cdot 10^{-7}$  Torr antes de conectar con el resto del sistema y transferir las muestras a la precámara del sistema. En la precámara las muestras son desgasificadas a una temperatura de aproximadamente 200°C durante 10 minutos y a continuación son transferidas al reactor de crecimiento.

En el reactor la muestra se somete un tratamiento con H atómico (sección 3.3.3.3) durante 30 minutos a una temperatura de sustrato  $T_s = 490^\circ\text{C}$  para la desorción del óxido superficial, así como para la desorción de los óxidos del grabado fabricados mediante litografía de oxidación local AFM. La muestra se expone a un flujo de H atómico con una presión base de  $P = 4.5 \cdot 10^{-5}$  Torr. Simultáneamente se suministra un flujo de  $\text{As}_4$   $P(\text{As}_4) = 6.4 \cdot 10^{-6}$  Torr. El proceso de desorción de óxido mediante H atómico se monitoriza con RHEED. El haz especular aparece aproximadamente un minuto después de comenzar a suministrar H atómico y el patrón de difracción RHEED evoluciona mostrando barras correspondientes a una periodicidad 2x en el azimut  $[1\bar{1}0]$ , indicando la eliminación del óxido superficial. En el azimut  $[110]$  el patrón de difracción RHEED también muestra una periodicidad x2. Completado el tratamiento, una vez se cierra el flujo de H atómico, a una temperatura  $T_s = 490^\circ\text{C}$  bajo flujo de  $\text{As}_4$ , el patrón de difracción RHEED desarrolla el segundo orden característico de la reconstrucción superficial c(4x4) de GaAs(001). Tras el tratamiento *in situ* con H atómico, se crece una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor. La función de esta capa *buffer* es separar las nanoestructuras de la intercara de recrecimiento, donde pueden existir defectos e impurezas introducidas en el proceso de fabricación del grabado. La necesidad de preservar los motivos grabados en la superficie el sustrato

impone el uso de una baja temperatura en el crecimiento de esta capa frente a la temperatura convencional de crecimiento MBE ( $T_s \approx 570^\circ\text{C}$ ), por lo que se ha llevado a cabo mediante crecimiento pulsado ALMBE (*atomic layer molecular beam epitaxy*) [80]. Este modo de crecimiento ha demostrado su capacidad para crecer capas planas de material a baja temperatura. El crecimiento de la capa *buffer* de GaAs se realiza a una temperatura  $T_s = 490^\circ\text{C}$  con una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{Ga}) = 0.5\text{ML/s}$ , una presión de  $\text{As}_4$   $P(\text{As}_4) = 2 \cdot 10^{-6}\text{Torr}$  y una secuencia de pulsado 1s ( $\text{As}_4$  OFF, Ga ON) / 1s ( $\text{As}_4$  ON, Ga ON). Una vez depositados los 15nm de GaAs se realiza una pausa de 2 minutos y se depositan 1.5ML de InAs a una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{In}) \approx 0.015\text{ML/s}$ . Para evitar la formación de QDs por procesos de autoensamblado la cantidad de In depositada se mantiene por debajo del espesor crítico  $\theta_c$  en superficie plana, que corresponde aproximadamente a 1.7ML de InAs [81] para estas condiciones de crecimiento. Tras el crecimiento de InAs la muestra se mantiene durante 1 minuto a la temperatura de crecimiento ( $T_s = 490^\circ\text{C}$ ) bajo flujo de As para favorecer la migración de In y la nucleación de InAs en las posiciones predefinidas por el grabado. Para caracterizar el proceso de crecimiento, se crecieron una serie de muestras que finalizan en las distintas etapas del proceso. Las muestras se enfrían y son extraídas del sistema MBE para su caracterización morfológica por AFM.

La Figura 3.8 presenta la caracterización morfológica por AFM de las distintas etapas del proceso de crecimiento. Se muestra en la parte superior de la Figura un patrón de 3x3 óxidos fabricados mediante litografía de oxidación local por AFM (3.8.a) y el correspondiente patrón de nanoagujeros obtenidos tras el tratamiento *in situ* con H atómico (3.8.b). Este patrón de nanoagujeros será el que determine las posiciones de formación de SCQDs de InAs. En la parte inferior de la Figura se presentan 3x3 nanoagujeros tras el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor mediante ALMBE (3.8.c) y las nanoestructuras obtenidas tras el crecimiento de 1.5ML de InAs (3.8.d) bajo las condiciones descritas anteriormente.

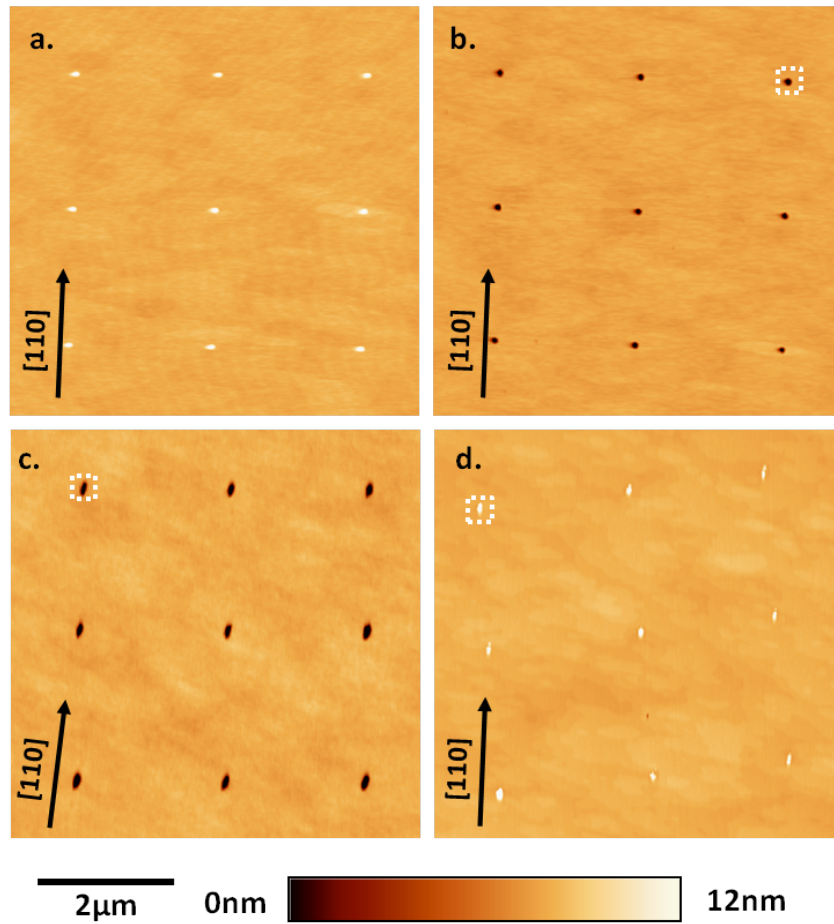


Figura 3.8 Imágenes AFM ( $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) de un patrón de  $3 \times 3$  motivos de óxido (a), del correspondiente patrón de nanoagujeros obtenido tras el tratamiento *in situ* con H atómico (b), de  $3 \times 3$  nanoagujeros resultantes tras el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor (c) y las nanoestructuras de InAs obtenidas tras depositar 1.5ML de InAs(d).

La Figura 3.9 muestra imágenes AFM en detalle de los motivos enmarcados en la Figura 3.8.

En la imagen 3.9.a se observa el agujero circular obtenido tras la eliminación selectiva *in situ* del motivo de óxido fabricado (3.8.b). El crecimiento de la capa *buffer* de GaAs produce una evolución de la geometría del nanoagujero dando lugar a un motivo asimétrico alargado en la dirección  $[110]$  (3.8.c). Se produce un estrechamiento en la dirección  $[1\bar{1}0]$  y un ensanchamiento en la dirección  $[110]$  del nanoagujero respecto a las dimensiones laterales del óxido de partida, como se observa en la imagen 3.9.b. Los motivos resultantes tras el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs son selectivos frente a la nucleación de InAs (3.8.d) y se observa la formación de múltiples QDs en el interior de los nanoagujeros, como se presenta en 3.9.c, donde se han obtenido dos QDs que

se alinean en la dirección  $[110]$ , de acuerdo con la evolución de los motivos del grabado durante el crecimiento de la capa *buffer*. En la siguiente sección 3.4.1.1 se analizará más detalladamente el efecto de la asimetría de la forma de los motivos del sustrato grabado.

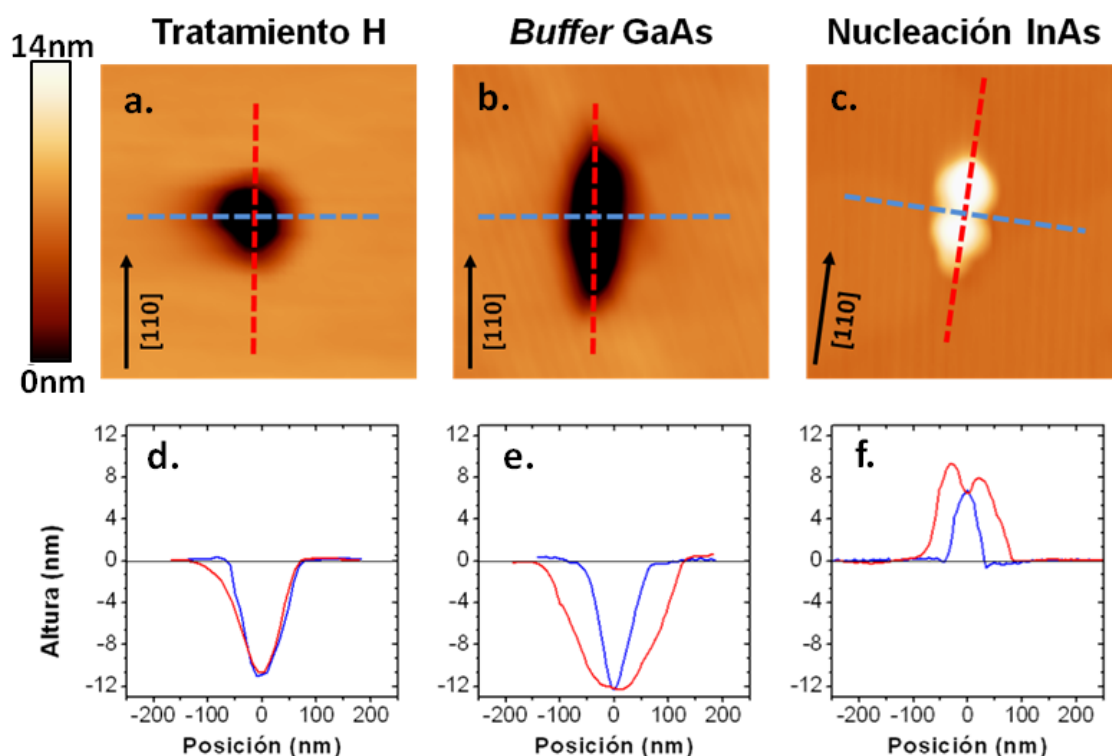


Figura 3.9 Imágenes AFM ( $380 \times 380 \text{ nm}^2$ ) de un motivo del grabado resultante tras el tratamiento de desorción *in situ* mediante H atómico (a), de un motivo del grabado tras el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs (b) y de una nanoestructura de InAs obtenida en una de las posiciones del grabado (c). En la parte inferior se incluyen los perfiles (d-f) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul) (indicados con líneas discontinuas en las imágenes).

#### 3.4.1.1. Efecto de la asimetría de la forma de los motivos del sustrato

Para estudiar el efecto de la asimetría de los motivos del sustrato en el proceso de nucleación de InAs, se fabricaron muestras específicas con líneas de óxido orientadas aproximadamente en las direcciones cristalográficas principales de una superficie de GaAs(001):  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$ . Al eliminar selectivamente el óxido en estas líneas, el interior de los motivos presenta facetas  $(11n)B$ , cuya traza en la superficie de GaAs(001) es paralela a la dirección  $[110]$ , y facetas tipo  $(11n)A$ , cuya traza en la superficie de GaAs(001) es paralela a la dirección  $[1\bar{1}0]$ . Estos motivos permiten por

tanto estudiar la cinética de incorporación en facetas tipo  $(11\bar{n})B$ , terminadas en As, y de facetas tipo  $(11\bar{n})A$ , terminadas en Ga, cuando la superficie está estabilizada en As.

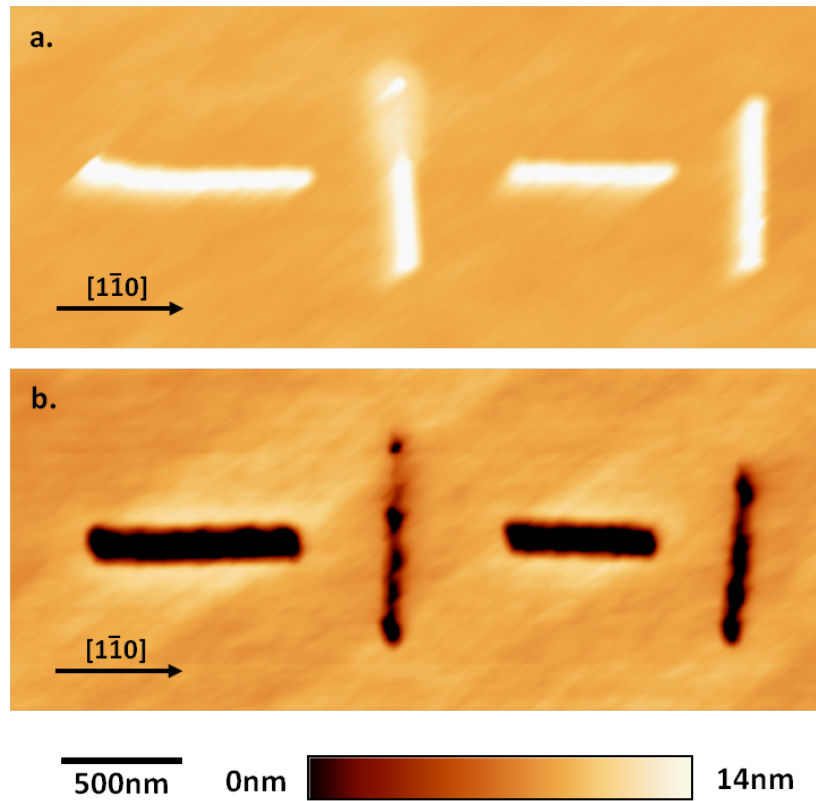


Figura 3.10 Imágenes AFM ( $3.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ ) de líneas de óxido orientadas aproximadamente en las direcciones cristalográficas principales  $[110]$  y  $[11\bar{0}]$  fabricadas mediante litografía de oxidación local AFM (a) y correspondientes motivos resultantes tras la desorción *in situ* del óxido y el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15nm espesor (b).

La Figura 3.10 presenta imágenes AFM de líneas de óxido fabricadas orientadas aproximadamente en las direcciones  $[110]$  y  $[11\bar{0}]$  y los motivos resultantes tras el tratamiento *in situ* mediante H atómico y el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15 nm de espesor mediante ALMBE a una temperatura  $T_s=490^\circ\text{C}$ . Las líneas de óxido fabricadas tienen una anchura de  $155 \pm 5\text{nm}$ . Después del crecimiento de la capa *buffer* se observa un estrechamiento de las líneas orientadas en la dirección  $[110]$  y un ensanchamiento de las líneas orientadas en la dirección  $[11\bar{0}]$ : la anchura de las líneas en la dirección  $[110]$  es  $120 \pm 5\text{nm}$  y la anchura de las líneas en la dirección  $[11\bar{0}]$  es  $185 \pm 5\text{nm}$ . Este resultado indica que la cinética de incorporación en las facetas tipo  $(11\bar{n})B$  y  $(11\bar{n})A$  presentes en el interior de las líneas no es equivalente y que durante el crecimiento de la capa *buffer* existe un flujo neto de Ga desde la superficie plana de

GaAs(001) a las facetas tipo B (terminadas en As) del interior de las líneas orientadas en la dirección  $[110]$  y desde las facetas tipo A (terminadas en Ga) del interior de las líneas orientadas en la dirección  $[1\bar{1}0]$  hacia la superficie plana [82,83]. Este comportamiento permite explicar el desarrollo de motivos alargados en la dirección  $[110]$  a partir de motivos simétricos circulares tras el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs.

La Figura 3.11 presenta imágenes AFM de líneas de óxido fabricadas orientadas aproximadamente en las direcciones  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$  (3.11.a,b) y el resultado obtenido en estas líneas tras el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15 nm de espesor mediante ALMBE y de 1.5ML de InAs empleando una temperatura de crecimiento de  $T_S=490^\circ\text{C}$  y presión de As  $P(\text{As}_4)=2\cdot 10^{-6}$  Torr (3.11.c,d). En la parte inferior se muestran en detalle imágenes AFM tridimensionales de dos de las líneas, con orientaciones  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$  (3.11.e,f). Se observa claramente que existe un comportamiento diferente frente a la incorporación de In entre las líneas orientadas en la dirección  $[110]$ , donde se produce la formación de QDs de InAs muy empaquetados a lo largo de toda la línea, y las líneas orientadas en la dirección  $[1\bar{1}0]$ , donde no se observa la formación de QDs de InAs salvo en los extremos de la línea. Este resultado se explica de forma similar a la diferente evolución de las líneas orientadas en direcciones  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$  durante el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs. Para las condiciones de crecimiento empleadas existe una mayor reactividad de las facetas tipo B terminadas en As que favorece la incorporación y nucleación de InAs. Las facetas tipo B se encuentran a lo largo de las líneas paralelas a la dirección  $[110]$  y en los extremos de las líneas paralelas a la dirección  $[1\bar{1}0]$ , que corresponden a las posiciones donde se ha observado la formación de núcleos tridimensionales de InAs.

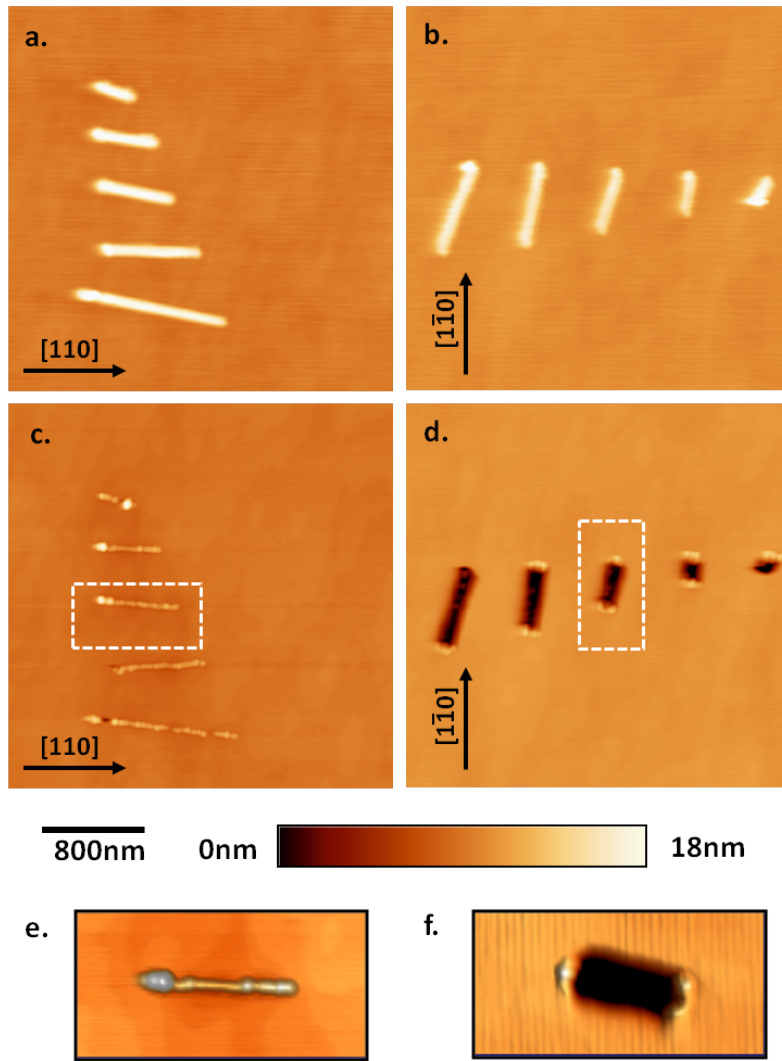


Figura 3.11 Imágenes AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) de líneas de óxido fabricadas mediante litografía de oxidación local AFM de diferente longitud orientadas aproximadamente en la dirección  $[110]$  (a) y en la dirección  $[1\bar{1}0]$  (b) y nanoestructuras de InAs obtenidas en los motivos correspondientes (c,d). En la parte inferior se muestra en detalle (en imágenes AFM tridimensionales) las nanoestructuras obtenidas en dos líneas orientadas en la dirección  $[110]$  (e) y  $[1\bar{1}0]$  (f).

Estos resultados demuestran cómo la cinética de crecimiento juega un papel fundamental para explicar la formación de las nanoestructuras en sustratos grabados y la importancia de la reactividad de las facetas presentes en el interior de los motivos. Aquí se ha mostrado cómo motivos (líneas) de similar geometría y distinta orientación relativa a la red cristalina de GaAs dan lugar a un proceso de nucleación diferente debido a la diferente cinética de incorporación asociada a facetas tipo A o tipo B presentes en su interior. Asociado a la geometría, existe un mínimo de potencial químico en el interior de las líneas que da origen a la migración preferente de átomos



de In hacia su interior. Una vez alcanzado el interior de las líneas, la incorporación de los átomos de In se produce, bajo las condiciones de crecimiento aquí estudiadas, preferentemente en las facetas tipo B terminadas en As y, cuando se alcanza el volumen crítico de InAs, la formación de QDs.

Esta descripción nos permite explicar la nucleación múltiple de QDs de InAs y su alineamiento en la dirección [110] en los sustratos grabados que se ha presentado anteriormente. Diferentes grupos de investigación han observado experimentalmente este comportamiento [30,50,84]. Ciertas aplicaciones requieren la fabricación de QDs aislados, esto es la obtención de un único QD en cada posición predefinida del sustrato grabado. Por tanto la formación de múltiples SCQDs puede ser considerada como una limitación en el desarrollo de procesos de fabricación de SCQDs. En este caso, se requiere un control nanométrico de la geometría del nanoagujero, tanto en la etapa de fabricación como durante su evolución durante cualquier proceso previo al crecimiento de InAs (ciclos térmicos o crecimiento de capas *buffer*), para controlar el número de ocupación en los motivos del grabado [28].

### 3.4.2. Caracterización óptica

Para el estudio mediante microfotoluminiscencia ( $\mu$ PL) de las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas se fabricaron nuevas muestras con patrones de 4x4 y 7x7 motivos. Se creció una muestra según el proceso presentado en la sección 3.4.1 para valorar el proceso de nucleación y una muestra diseñada específicamente para su caracterización óptica.

La muestra para la caracterización óptica se completa con una capa de recubrimiento (*capping layer*) para lograr el confinamiento de los portadores en las nanoestructuras. El espesor de esta capa de recubrimiento es de 20nm, los primeros 8nm son crecidos por MBE a una temperatura de sustrato  $T_S=490^\circ\text{C}$  (temperatura empleada en la deposición de InAs) y los restantes 12nm son crecidos mientras se incrementa la temperatura de sustrato a  $T_S=580^\circ\text{C}$ . Para confirmar la formación selectiva de nanoestructuras en las posiciones predefinidas por el grabado se depositó una segunda capa de InAs en la superficie de la muestra. Los parámetros de crecimiento empleados en esta capa de InAs son idénticos a los empleados en la capa de InAs

enterrada. El campo de tensión en las nanoestructuras recubiertas se propaga a través de la capa de recubrimiento, *capping layer*, y define posiciones preferentes para la nucleación de InAs dando lugar a la aparición de nanoestructuras en la superficie que actúan como testigo del proceso de nucleación en la capa de nanoestructuras enterradas.

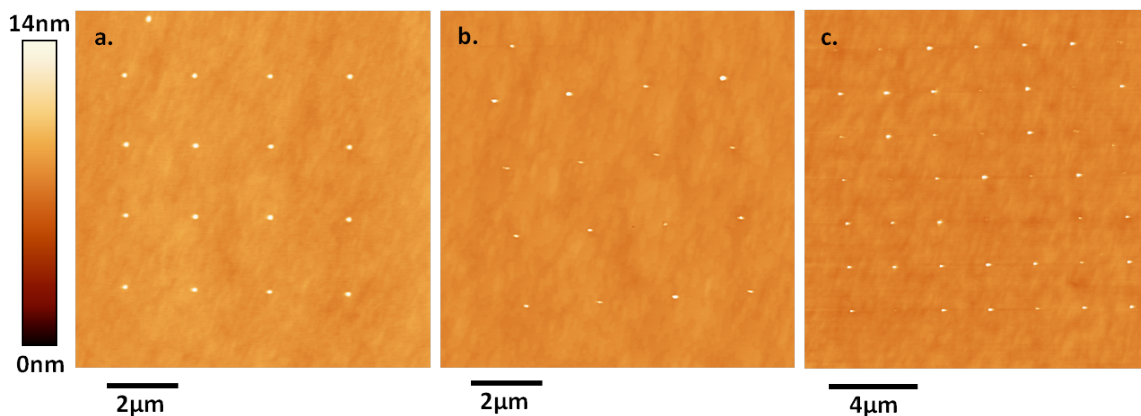


Figura 3.12 Imágenes AFM (a,b:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  c:  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ ) de un patrón de motivos de óxido (a), de las nanoestructuras obtenidas en la muestra descubierta (b) y de las nanoestructuras obtenidas en la superficie de la capa de recubrimiento de la muestra que será caracterizada mediante  $\mu\text{PL}$  (c).

La Figura 3.12 presenta una imagen AFM de un patrón de motivos de óxido (3.12.a) junto con imágenes AFM de las nanoestructuras obtenidas en una muestra descubierta (3.12.b) y de las nanoestructuras obtenidas en la superficie de la capa de GaAs de recubrimiento de la muestra que va a ser caracterizada ópticamente (3.12.c). La estadística de ocupación, extraída a partir de la caracterización por AFM, es del 94% en la muestra descubierta y del 77% en la capa en superficie de la muestra recubierta. La presencia de una nanoestructura en superficie indica la formación de una nanoestructura en la capa de InAs enterrada. Sin embargo, es posible que existan posiciones ocupadas en la capa enterrada para las que no se obtiene la nucleación de una nanoestructura en superficie por la posible extinción del campo de tensión asociado a la nanoestructura recubierta. Por tanto la tasa de ocupación en la capa enterrada es  $\geq 77\%$ .

La caracterización óptica de la muestra fue realizada por Dr. Benito Alén y Dr. Josep Canet Ferrer en el Laboratorio de Espectroscopia Óptica para Nanociencias de la

Universidad de Valencia (UV), dirigido por el Prof. Juan Martínez Pastor. El estudio de las propiedades óptica se realizó en un microscopio confocal basado en fibra óptica a baja temperatura ( $T=5\text{K}$  y  $T=77\text{K}$ ), similar al equipo disponible en IMM-CSIC descrito en la sección 2.3.2 de esta memoria. Se empleó un laser Ti:Zafiro como fuente de excitación de la fotoluminiscencia, operando en  $\lambda=780\text{nm}$ , en modo continuo, o pulsado (tasa de repetición  $f=75\text{MHz}$  y anchura de pulso  $t<200\text{fs}$ ) en el caso de las experiencias resueltas en tiempo (TRPL, *time resolved microphotoluminiscence*). Para la detección de la señal de PL se empleó una CCD de Si refrigerada acoplada a un espectrómetro doble con una longitud focal de  $300\text{mm}$ . Para las medidas de TRPL se empleó como detector un APD (*avalanche photodiode*) conectado a una electrónica de conteo de fotones.

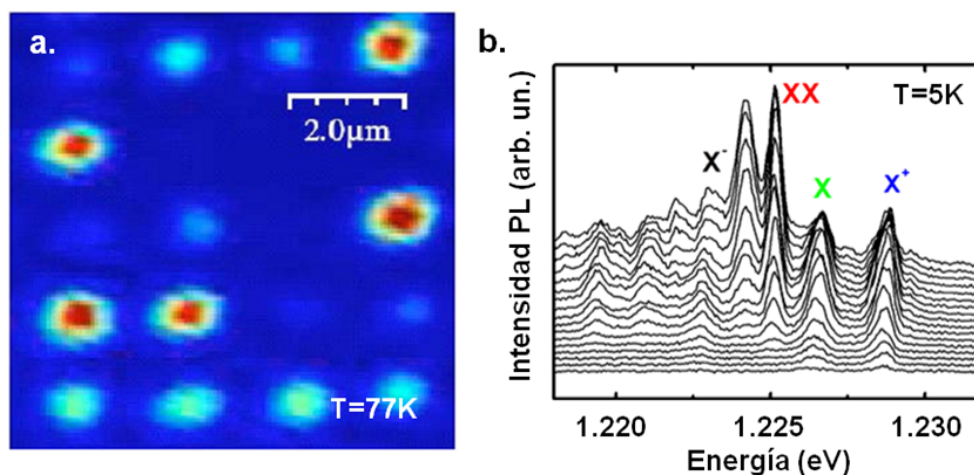


Figura 3.13 Caracterización óptica de SCQDs de InAs. Mapa de  $\mu\text{PL}$  de una región de  $4\times 5$  motivos del grabado del sustrato (a) y espectro de  $\mu\text{PL}$  con potencia de excitación ( $P_{\text{exc}}$ ) creciente de un SCQD de InAs (b).

La Figura 3.13 presenta un mapa de  $\mu\text{PL}$  obtenido a  $T=77\text{K}$ , cubriendo  $4\times 5$  posiciones del sustrato grabado (3.13.a) y el espectro de emisión a baja temperatura ( $T=5\text{K}$ ) de un único SCQD de InAs con creciente potencia de excitación (3.13.b).

La emisión del estado fundamental del SCQD presentado en 3.13.b está dominada a baja potencia de excitación por el excitón neutro (X) ( $1.2264\text{eV}$ ) y trión positivo ( $X^+$ ), situado  $2.2\text{meV}$  por encima del X. Para mayores potencias de excitación, el espectro pasa a estar dominado por el biexcitón neutro (XX), situado  $1.3\text{meV}$  por debajo de X, y aparece el trión negativo ( $X^-$ ), situado  $3.3\text{meV}$  por debajo de X.

El mapa de  $\mu$ PL presentado en 3.13.a fue realizado integrando la señal de  $\mu$ PL en una ventana de  $\sim 60\text{nm}$  centrada en  $\lambda = 980\text{nm}$  con una potencia de excitación  $P_{\text{exc}} = 2\mu\text{W}$  a una temperatura  $T = 77\text{K}$  [62] y permite observar la emisión de los SCQDs de InAs ópticamente activos según la ordenación predefinida en la litografía de oxidación AFM (periodo de  $\sim 2\mu\text{m}$ ). La muestra estudiada muestra un factor de llenado óptico (relación entre posiciones del patrón con nanoestructuras ópticamente activas y el total de posiciones del patrón fabricado) del 65%. Es importante señalar que el factor de llenado óptico es inferior al factor de llenado en la capa de nanoestructuras recubiertas ( $\geq 77\%$ ) estimado a partir de la imagen AFM de las nanoestructuras de InAs en superficie, que funcionan como testigo de la nucleación en la capa enterrada que se estudia en los experimentos de  $\mu$ PL (3.12.c). El menor factor de llenado óptico indica que existen posiciones del patrón grabado en las que se ha producido la nucleación de InAs, pero la nanoestructura obtenida no es ópticamente activa.

Se realizó un estudio estadístico de la emisión del estado fundamental a baja temperatura ( $T = 5\text{K}$ ) en 14 SCQDs de InAs. La Figura 3.14 resume los resultados de este estudio. Se presentan los histogramas de la energía de emisión (3.14.a), el tiempo de vida (3.14.b) y la anchura de línea (FWHM, *full width at half maximum*) (3.14.c) de las nanoestructuras ópticamente activas obtenidas.

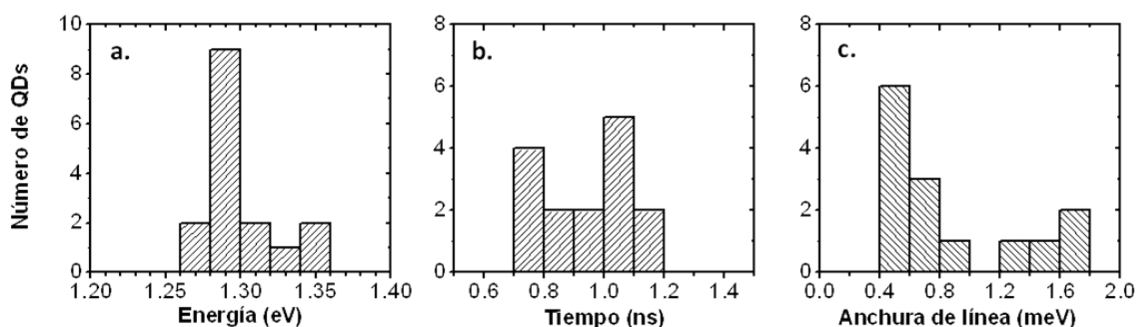


Figura 3.14 Caracterización óptica de SCQDs de InAs obtenidos en sustratos grabados mediante litografía de oxidación local AFM con una capa *buffer* de 15nm de espesor. Se presentan datos de energía de emisión (a), tiempo de vida (b) y anchura de línea FWHM (c).

La energía media de emisión es  $1.299\text{eV}$  con una desviación estándar de  $22\text{meV}$  (3.14.a). El valor medio del tiempo de vida es  $0.94\text{ns}$  con una desviación estándar de  $0.15\text{ns}$  (3.14.b). Este valor es comparable al medido en QDs de InAs obtenidos por

métodos de autoensamblado [85-87] e indica que no existen vías de recombinación no radiativa incluso en la proximidad a la intercara de recrecimiento (15nm) y a la superficie de la muestra (20nm) [85].

La anchura de línea FWHM es un parámetro fundamental en la descripción de las propiedades ópticas de SCQDs para su aplicación en dispositivos. En aplicaciones que explotan los efectos de acoplamiento luz-materia en el régimen cQED, la anchura espectral debe ser tan pequeña como sea posible, idealmente con valores limitados por desfase puro ( $\leq 1 \mu\text{eV}$ ) [88]. Habitualmente este parámetro se utiliza como figura de merito para evaluar la calidad óptica de SCQDs en sustratos grabados [44].

La degradación de las propiedades ópticas de nanoestructuras de InAs con control en posición sobre sustratos grabados obtenidos empleando diferentes técnicas litográficas ha sido observada por diferentes grupos. El incremento de anchura de línea se atribuye a efectos de difusión espectral [85,89,90], causados por la presencia de cargas fluctuantes en el entorno del SCQD que son atrapadas en defectos próximos. La necesidad de preservar los motivos grabados limita la distancia entre la intercara de recrecimiento (donde se lleva a cabo la fabricación del grabado) y las nanoestructuras ópticamente activas. De modo que si se introducen defectos o contaminantes en los pasos tecnológicos de fabricación del grabado y no son eliminados en los tratamientos previos al crecimiento epitaxial estos afectaran a las propiedades ópticas de las nanoestructuras posicionadas. Esto ha motivado un importante esfuerzo en el campo del crecimiento epitaxial en sustratos grabados para optimizar los procesos de fabricación y preparación de sustratos y lograr mejorar las propiedades ópticas de QDs de InAs con control en su lugar de formación.

De la caracterización óptica de las nanoestructuras se obtienen un valor medio de anchura de línea FWHM de  $870 \mu\text{eV}$ , mediana de  $750 \mu\text{eV}$  y desviación estándar  $450 \mu\text{eV}$  (3.14.c). El menor valor medido es  $470 \mu\text{eV}$ . Estos valores son dos órdenes de magnitud mayores que los correspondientes a SAQDs de InGaAs [89,91] y los mejores resultados en SCQDs de InAs [50,47].

Los altos valores de anchura de línea espectral obtenidos implican que es necesaria la optimización de las propiedades ópticas de los SCQDs crecidos en sustratos grabados

mediante litografía de oxidación local por AFM para su posible aplicación en dispositivos avanzados que explotan las propiedades físicas de una única nanoestructura. Para abordar la optimización de las propiedades ópticas de SCQDs de InAs se llevó a cabo una revisión de las diferentes etapas del proceso de crecimiento desarrollado.

### 3.4.3. Revisión del proceso de crecimiento de SCQDs de InAs

La Figura 3.15 presenta imágenes AFM correspondientes a tres muestras diferentes en las que se ha llevado a cabo el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor mediante ALMBE y 1.5ML de InAs bajo las mismas condiciones nominales de crecimiento en diferentes días de crecimiento.

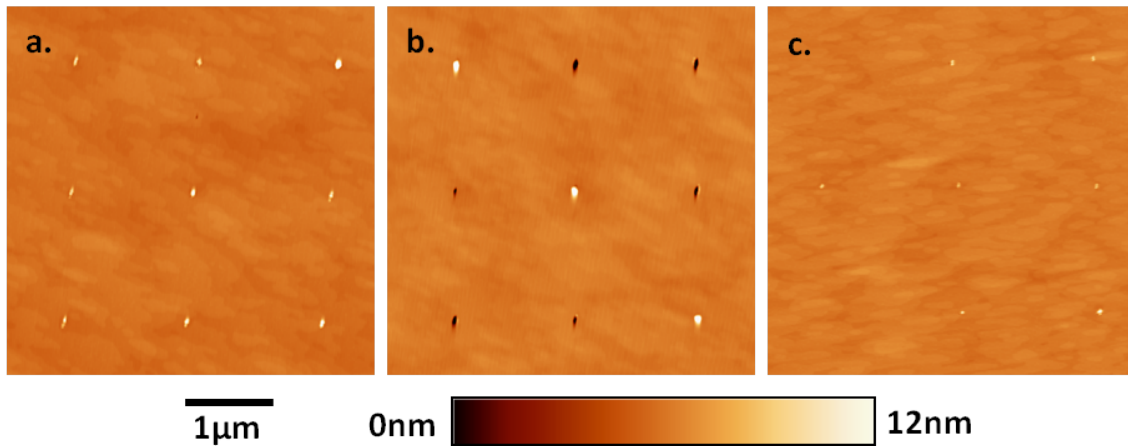


Figura 3.15 Imágenes AFM ( $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) de tres muestras en las que se ha crecido una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor y 1.5ML de InAs bajo mismas condiciones nominales de crecimiento. Se emplea la misma escala de color en las tres imágenes.

Las imágenes muestran claras diferencias en el proceso de nucleación de InAs en los motivos del grabado en las diferentes muestras, lo que pone de manifiesto la existencia de problemas de reproducibilidad en el proceso desarrollado. También se pueden observar diferentes comportamientos en el proceso de nucleación dentro de un mismo patrón aunque los óxidos de partida fueran de similar geometría (3.15.b), obteniéndose tanto nanoestructuras posicionadas como nanoagujeros no ocupados. Las pequeñas variaciones de los parámetros de crecimiento (dentro de la precisión en nuestro sistema MBE) que pueden existir entre diferentes días de crecimiento no permiten explicar la falta de reproducibilidad observada, especialmente si se tiene en

cuenta que en las condiciones de crecimiento seleccionadas para el crecimiento de InAs ( $T_S=490^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{As}_4)=2\cdot 10^{-6}\text{Torr}$ ) la desorción de In de la superficie es prácticamente nula [61]. Por tanto, no puede haber grandes diferencias en la cantidad de In involucrado en el proceso de nucleación en muestras crecidas en diferentes días.

En base a estos resultados es necesario evaluar la etapa previa al crecimiento epitaxial, esto es, la etapa de eliminación *in situ* mediante H atómico de los motivos de óxido. La Figura 3.16 presenta una imagen AFM de una matriz de los nanoagujeros obtenidos tras el tratamiento con H atómico (3.16.a), junto con una imagen en detalle (3.16.b) y perfiles AFM (3.16.c) de uno de los nanoagujeros. La imagen en detalle de mayor resolución permite identificar la presencia de restos de óxido en el fondo del nanoagujero. El análisis en detalle de los nanoagujeros obtenidos tras el tratamiento con H atómico muestra que no se logra la eliminación completa en todos los óxidos fabricados.

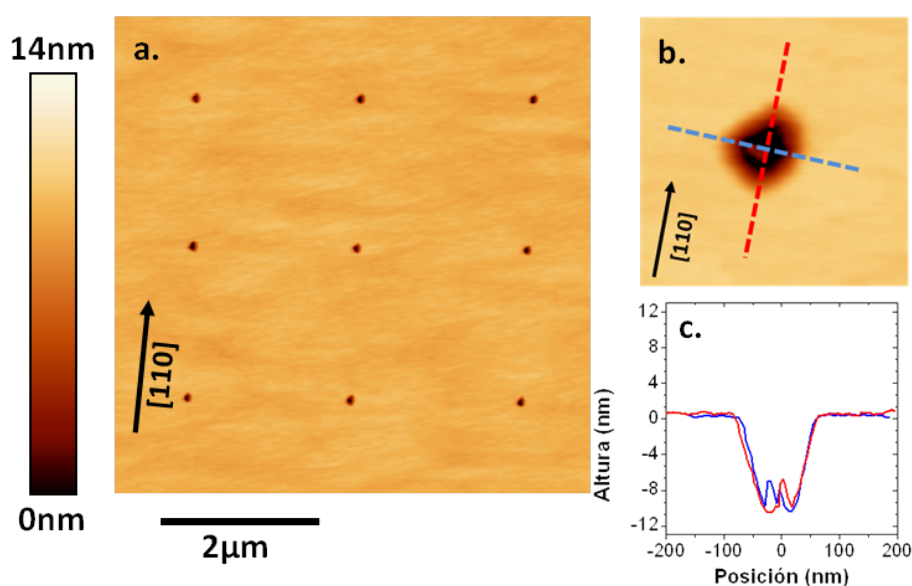


Figura 3.16 Imágenes AFM (a:  $6\times 6\mu\text{m}^2$ , b:  $400\times 400\text{nm}^2$ ) mostrando 3x3 motivos (a) y un motivo en detalle (b) de un patrón de nanoagujeros en los que la eliminación *in situ* de los óxidos fabricados no se ha completado en el tratamiento aplicado. Se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en la imagen b en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul)).

La eliminación mediante H atómico de los motivos de óxido fabricados mediante litografía de oxidación local se basa en la reducción de las distintas especies presentes en estos motivos de óxido a especies volátiles a menor temperatura. Entre las distintas especies de óxido de GaAs,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  es la especie más estable y que requiere mayor

temperatura de desorción [72,73]. La composición de los óxidos fabricados mediante litografía de oxidación local AFM puede variar con las condiciones de oxidación [61,92] y los óxidos generados pueden tener un alto contenido en  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [65,67,92]. Por tanto la dificultad para eliminar completamente y de forma reproducible los óxidos fabricados puede ser debida al diferente contenido de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en los óxidos fabricados. Se ha demostrado la alta estabilidad de óxidos fabricados mediante litografía de oxidación local AFM con altos voltajes de oxidación frente a tratamientos térmicos hasta  $T_s=620^\circ\text{C}$  [92]. También se ha demostrado experimentalmente la estabilidad de óxidos fabricados mediante litografía de oxidación local AFM frente a un tratamiento con H atómico de hasta 15 minutos con  $T_s=520^\circ\text{C}$  [67].

La presencia de restos de óxido en el nanoagujero no llega a impedir completamente el crecimiento de GaAs o la nucleación de InAs en los nanoagujeros; K. M Cha *et al.* han empleado óxidos como nanomáscaras para la obtención de SCQDs de InAs [93]. Sin embargo la presencia de restos de óxido en alguno de los motivos del grabado podría explicar los problemas de reproducibilidad encontrados (Figura 3.15) y los altos valores de anchura espectral de línea medidos en las nanoestructuras fabricadas.

Por otro lado, dado que el tiempo de desorción de los óxidos fabricados puede depender de su tamaño y composición, el tiempo de evolución de los nanoagujeros libres de óxido será diferente en cada caso y esto determinará la geometría del nanoagujero en el momento del crecimiento de la capa *buffer* de GaAs; de este modo predecir la geometría del nanoagujero previa a la nucleación de InAs presenta una gran dificultad. El RHEED no proporciona información local de la evolución del proceso de desorción de los óxidos del sustrato grabado fabricados mediante litografía de oxidación local AFM, por lo que no es posible determinar en tiempo real el momento de desorción completa de los motivos de óxido fabricados. Sería necesario un estudio sistemático mediante caracterización AFM del proceso de desorción de óxido en función de los parámetros de fabricación, tamaño y composición del motivo.

Aunque la eliminación *in situ* de los motivos de óxido fabricados resulta atractiva por la sencillez del proceso y porque reduce la manipulación de las muestras entre la etapa de litografía y el crecimiento MBE, esta supone una gran dificultad en el desarrollo de



un proceso de fabricación de SCQDs de InAs reproducible, como muestran los resultados de esta sección. Estos resultados hacen imperativa una modificación del proceso de preparación del sustrato previo al crecimiento epitaxial:

- Para garantizar la máxima uniformidad del proceso de fabricación de los óxidos fabricados se emplearán en lo sucesivo únicamente sustratos epitaxiales sometidos a un proceso de preparación para la obtención de un óxido superficial de forma controlada según el procedimiento descrito en la sección 3.3. En este proceso el óxido nativo es eliminado y un óxido superficial de igual naturaleza es crecido en todos los sustratos.
- Para garantizar la eliminación completa de los óxidos fabricados se procederá a realizar un ataque químico selectivo mediante HF previo al crecimiento epitaxial. El nuevo proceso de preparación desarrollado se presenta en detalle en la siguiente sección 3.4.3.1.

#### **3.4.3.1. Preparación del sustrato grabado**

Una vez completada la fabricación de los sustratos grabados, los óxidos fabricados son eliminados mediante un ataque químico selectivo *ex situ* previo al crecimiento epitaxial. El método empleado consiste en un ataque químico húmedo con HF. En la manipulación de las muestras en este ataque químico se ha tomado especial precaución para evitar introducir contaminación en la superficie de las muestras; se emplean utensilios de teflón exclusivos para esta tarea que son limpiados en cada uso. En primer lugar, los vasos y utensilios a utilizar se lavan con agua y jabón y son aclarados abundantemente con agua desionizada, luego se mantienen con  $\text{HNO}_3$  (1:3) durante 5 minutos y son aclarados con agua desionizada (6 ciclos). El vaso en que se realiza el ataque químico, las pinzas y la cestilla se mantienen en ácido (HF) durante 45 minutos. A continuación se renueva el ácido y se atacan las muestras con HF (49%) durante 5 minutos. Después del ataque con HF las muestras se aclaran con abundante agua desionizada (8 ciclos) y son secadas con flujo de  $\text{N}_2$  seco gas. El tratamiento con HF de la superficie de GaAs genera compuestos  $\text{GaF}_x$ , que son eliminados en el aclarado con agua desionizada [94,95].

Inmediatamente después del ataque selectivo de los óxidos del grabado del sustrato las muestras son montadas en portas de Si, pegándolas con In. El pegado con In se hace en una placa térmica a una temperatura de  $T=175^{\circ}\text{C}$ . El calentamiento de las muestras al aire (en el interior de una campana de flujo laminar) durante el pegado con In da lugar a la formación de una nueva capa superficial de óxido. A continuación las muestras son introducidas en la esclusa del sistema MBE. Durante la carga de las muestras las paredes de la esclusa se calientan a una temperatura de aproximadamente  $80^{\circ}\text{C}$  para limitar la incorporación de agua en las paredes de la misma durante este proceso. La esclusa se bombea hasta alcanzar una presión  $P\approx 2\cdot 10^{-8}\text{Torr}$ . A continuación las muestras se transfieren a la precámara, donde son desgasificadas durante 15 minutos a una temperatura  $T\approx 200^{\circ}\text{C}$ . A continuación se introducen en el reactor MBE donde se realiza un tratamiento de 30 minutos con H atómico a una temperatura  $T_s=450^{\circ}\text{C}$ , exponiendo simultáneamente la superficie del sustrato a un flujo de H atómico con una presión base de  $P=4.5\cdot 10^{-5}\text{Torr}$  y un flujo de  $\text{As}_4$   $P(\text{As}_4)=6.4\cdot 10^{-6}\text{Torr}$ . Este tratamiento elimina el óxido superficial de la muestra y contribuye a eliminar contaminantes en la intercara de recrecimiento, especialmente hidrocarburos. Este tratamiento permite obtener una superficie limpia adecuada para el crecimiento epitaxial de QDs de InAs autoensamblados cerca de la intercara de recrecimiento con buenas propiedades ópticas [64]. La evolución de la superficie de GaAs(001) durante el tratamiento con H atómico es monitorizado mediante RHEED. El haz especular aparece en menos de 2 minutos tras comenzar el tratamiento y se observa una periodicidad  $2\times$  del patrón de difracción RHEED en los azimut  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$ . Completado el tratamiento, una vez cerrado el flujo de H, la superficie muestra el patrón de difracción correspondiente a la reconstrucción superficial GaAs(001)-c(4x4) con el segundo orden característico.

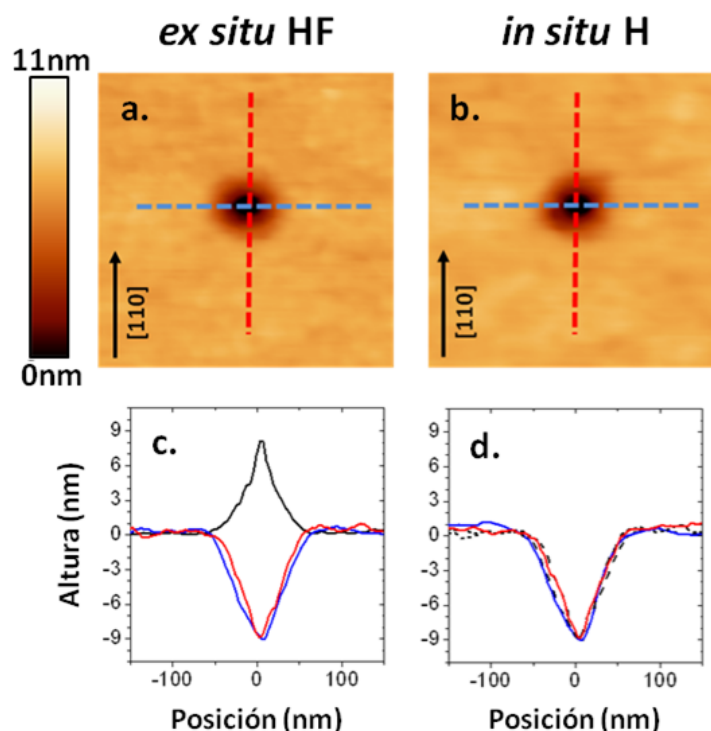


Figura 3.17 Imágenes AFM ( $380 \times 380 \text{ nm}^2$ ) de un mismo motivo grabado tras el ataque químico *ex situ* con HF (a) y el tratamiento *in situ* con H atómico durante 30 min a  $T_s=450^\circ\text{C}$  (b). Se emplea la misma escala de color en ambas imágenes. En la parte inferior se incluyen los perfiles obtenidos en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (azul). El perfil del óxido original (negro) se incluye como referencia en el ataque *ex situ* y los perfiles tras el ataque químico (negro discontinuo) se incluyen como referencia en el tratamiento *in situ*.

La Figura 3.17 presenta las imágenes AFM obtenidas de un motivo del sustrato grabado tras el ataque selectivo *ex situ* mediante HF (3.17.a) y tras el tratamiento *in situ* mediante H atómico a  $T_s=450^\circ\text{C}$  (3.17.b). Se incluyen perfiles AFM en direcciones cristalográficas  $[110]$  (rojo)  $[\bar{1}\bar{1}0]$  y (azul). Como referencia para el ataque químico *ex situ* se incluye el perfil del óxido original. Como referencia en el tratamiento *in situ* con H atómico se incluyen los perfiles del agujero obtenido tras el ataque químico *ex situ* (negro discontinuo).

A partir del análisis de un conjunto de 18 motivos se ha obtenido una relación entre la profundidad del agujero  $d$  tras el tratamiento con H atómico y la altura del óxido  $h_{ox}$   $rel\_h=d/h_{ox}=0.94$ , con una desviación estándar de 0.14. Comparando este valor con el obtenido tras el ataque de los óxidos con HF  $rel\_h=0.96$  (sección 3.3.1.1) se demuestra que el tratamiento *in situ* con H atómico ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ) preserva la geometría del nanoagujero. Este procedimiento de preparación permite obtener nanoagujeros libres

de óxido de forma reproducible para el posterior crecimiento de SCQDs de InAs. Dado que los óxidos fabricados son eliminados antes de cargar las muestras en el sistema MBE todos los nanoagujeros sufren los mismos procesos previos al crecimiento de InAs (no depende del tiempo de desorción del óxido en el reactor). Esto nos permitirá estudiar sistemáticamente el proceso de nucleación de InAs.

En las siguientes secciones de este capítulo se presentan las estrategias abordadas para el desarrollo de un proceso de crecimiento reproducible de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) para la obtención de nanoestructuras con mejoradas propiedades ópticas. En primer lugar, en la Sección 3.5 se desarrolla el estudio de la influencia de las condiciones de crecimiento en el proceso de nucleación de InAs en nanoagujeros sin capa *buffer*. En las siguientes secciones se presentan dos estrategias de crecimiento de SCQDs sobre sustratos grabados mediante litografía de oxidación local AFM. La primera de ellas hace uso del apilado de nanoestructuras, explotando los resultados obtenidos del estudio de nucleación previo (Sección 3.6). En la segunda de ellas se estudia el crecimiento de capas *buffer* de mayor espesor para incrementar la distancia entre las nanoestructuras posicionadas y la intercara de recrecimiento (Sección 3.7).

### **3.5. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición SCQDs de InAs en sustratos grabados GaAs(001) II: Estudio de la selectividad del crecimiento de InAs**

En esta sección se desarrolla un estudio del proceso de nucleación de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local por AFM en función de dos de los principales parámetros de crecimiento: temperatura de sustrato y presión de As<sub>4</sub>. Este estudio se ha realizado sobre los nanoagujeros del sustrato grabado en la intercara de recrecimiento, obtenidos de la eliminación selectiva de los motivos de óxido fabricados y la posterior desorción del óxido superficial mediante H atómico, sin emplear capas *buffer* de GaAs. Suprimir el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs nos

permite estudiar el proceso de crecimiento de InAs en motivos simétricos, omitiendo la evolución del nanoagujero que inevitablemente tiene lugar cuando se crece una capa de GaAs. Al mismo tiempo hace que la preparación del sustrato sea crítica para su posterior recrecimiento epitaxial.

### 3.5.1. Efecto de la temperatura de sustrato

El efecto de la temperatura de sustrato en la nucleación de InAs se estudió en una serie de tres muestras en las que la temperatura se varía durante el proceso de deposición de InAs ( $T_s=490^\circ\text{C}$ ,  $T_s=510^\circ\text{C}$  y  $T_s=530^\circ\text{C}$ ) manteniendo fijo el flujo de  $\text{As}_4$  ( $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$ ).

La preparación de los sustratos grabados para este estudio se ha llevado a cabo según el proceso descrito en la Sección 3.4.3.1. Tras el tratamiento con H atómico para la desorción del óxido superficial, la temperatura de la muestra se eleva hasta la temperatura de crecimiento de InAs empleada en cada caso ( $T_s=490^\circ\text{C}$ ,  $T_s=510^\circ\text{C}$  y  $T_s=530^\circ\text{C}$ ) en una rampa de 8 minutos con la célula de As cerrada. A continuación se deposita InAs con una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{In})\approx 0.01\text{ML/s}$  bajo un flujo de  $\text{As}_4$   $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$ . La superficie de la muestra se mantiene durante 2 minutos a la temperatura de crecimiento de InAs bajo flujo de  $\text{As}_4$  para favorecer la migración y nucleación de InAs en las posiciones predefinidas del grabado. Las muestras se enfrían a temperatura ambiente y son extraídas del sistema para su caracterización morfológica por AFM.

Es conocido que el espesor crítico aparente de InAs, es decir la cantidad nominal de InAs depositada para observar la transición 2D-3D, aumenta con la temperatura de sustrato [96,97]. F. Patella *et al.* han analizado la variación del espesor crítico demostrando que la cantidad de material involucrado para que tenga lugar el inicio del crecimiento tridimensional permanece constante en el rango  $450^\circ\text{C}$ - $560^\circ\text{C}$  [97] y que el aparente incremento del espesor crítico es debido a la reducción del coeficiente de incorporación de In, que presenta una fuerte dependencia con la temperatura y presión de As en el rango considerado [98].

Teniendo en cuenta este efecto, para igualar la cantidad de material implicado en el proceso de nucleación de InAs en las tres muestras, se ajustó el tiempo de crecimiento de InAs, fijándolo en el 88% del espesor crítico observado mediante RHEED para la transición 2D-3D en superficie plana para las tres temperaturas  $T_S$  bajo estudio. Esto supone incrementar el tiempo de deposición de InAs en un 13% para  $T_S=510^\circ\text{C}$  y en un 51% para  $T_S=530^\circ\text{C}$  con respecto al tiempo empleado para  $T_S=490^\circ\text{C}$ .

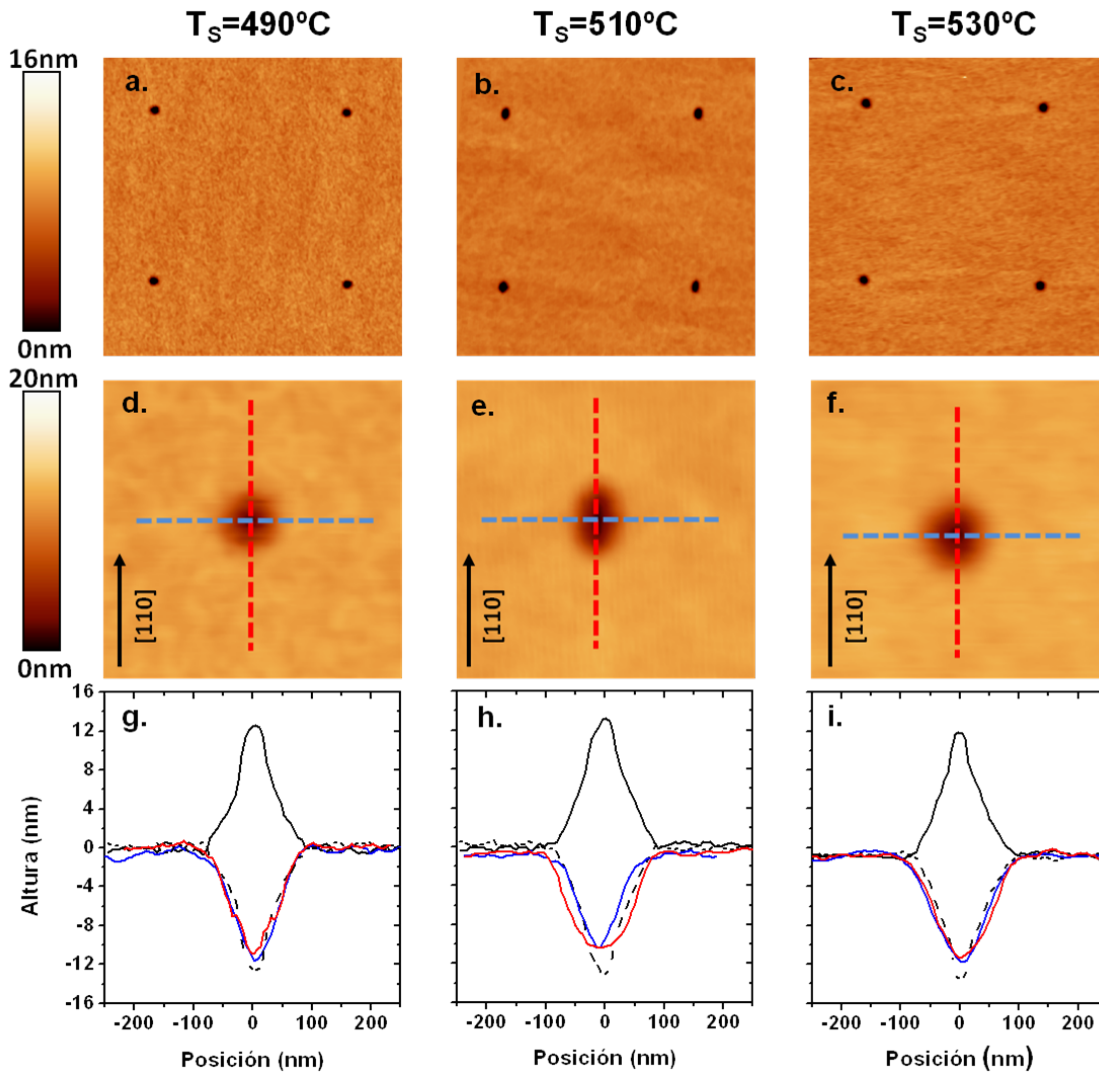


Figura 3.18 Imágenes AFM (a-c:  $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ , d-f:  $600 \times 600 \text{nm}^2$ ) de motivos resultantes tras el calentamiento hasta la temperatura  $T_S$  de crecimiento de InAs para las tres temperaturas estudiadas:  $T_S=490^\circ\text{C}$  (a, d)  $T_S=510^\circ\text{C}$  (b, e) y  $T_S=530^\circ\text{C}$  (c, f). Los motivos presentados en detalle corresponden a óxidos de partida de similar geometría ( $h_{\text{ox}} \approx 13 \text{nm}$   $r_{\text{ox}} \approx 75 \text{nm}$ ). En la fila inferior se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en las imágenes d-f) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul) (g-i). El perfil del óxido original (negro sólido) y del negativo del óxido (negro discontinuo) se incluyen como referencia.

La Figura 3.18 presenta imágenes AFM correspondientes a los sustratos grabados tras el calentamiento hasta la temperatura de sustrato para depositar InAs:  $T_s=490^\circ\text{C}$  (columna izquierda),  $T_s=510^\circ\text{C}$  (columna central) y  $T_s=530^\circ\text{C}$  (columna derecha). La primera fila presenta imágenes de 2x2 motivos (3.18.a-c). Ya que la capa semilla de InAs se va a depositar directamente sobre la intercara de recrecimiento, los motivos presentados constituyen el punto inicial para el crecimiento de InAs. En la segunda fila se presenta en detalle la geometría de los motivos del patrón grabado tras el calentamiento en los tres casos estudiados:  $T_s=490^\circ\text{C}$  (3.18.d),  $T_s=510^\circ\text{C}$  (3.18.e) y  $T_s=530^\circ\text{C}$  (3.18.f). Junto a las imágenes AFM, en la tercera fila se presentan los perfiles AFM (3.18.g-i) tomados a lo largo de las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (azul). Los perfiles correspondientes al motivo de óxido y su negativo se incluyen como referencias (negro). Se han escogido motivos correspondientes a óxidos de partida de similar geometría para poder comparar entre sí la evolución de los motivos.

En estas imágenes se observa claramente que durante el calentamiento hasta la temperatura de crecimiento de InAs ( $T_s=490^\circ\text{C}$ ,  $T_s=510^\circ\text{C}$  o  $T_s=530^\circ\text{C}$ , en cada caso) se preservan los motivos grabados en la superficie del sustrato. Se observa una ligera evolución de la geometría del motivo que da lugar a motivos de forma aproximadamente elíptica, en los que el eje mayor se orienta en la dirección cristalográfica  $[110]$ .

A partir del análisis estadístico de un conjunto de al menos 15 motivos para cada temperatura estudiada se ha obtenido que los motivos resultantes presentan un valor promedio de elipticidad (definida como  $(a-b)/a$ , donde  $a$  es el eje mayor y  $b$  el eje menor de una elipse obtenida del ajuste de la forma en superficie del nanoagujero) de 0.11 para  $T_s=490^\circ\text{C}$ , 0.28 para  $T_s=510^\circ\text{C}$  y 0.10 para  $T_s=530^\circ\text{C}$ . Para  $T_s=490^\circ\text{C}$  las dimensiones laterales del nanoagujero se mantienen aproximadamente igual a las del óxido de partida y el resultado es un motivo prácticamente simétrico. Para  $T_s=510^\circ\text{C}$  obtenemos un motivo menos simétrico debido al estrechamiento en la dirección  $[\bar{1}\bar{1}0]$  y ensanchamiento en la dirección  $[110]$ , como puede observarse en los perfiles en 3.18.h. Este comportamiento puede ser explicado por la existencia de un flujo de material desde la superficie plana hacia las facetas tipo-B en el interior del nanoagujero y desde las facetas tipo A del interior del nanoagujero a la superficie

plana, de forma similar a los flujos netos de material que tienen lugar durante el crecimiento de capas de GaAs. En cambio, para  $T_S=530^\circ\text{C}$  se ha obtenido un motivo más simétrico y de mayor tamaño. Este cambio podría explicarse por la inversión del flujo de material en las facetas tipo B en las condiciones empleadas ( $T_S=530^\circ\text{C}$ , As OFF); junto con la migración de átomos desde las facetas tipo A hacia la superficie plana, a partir de una temperatura dada se activa la migración de átomos desde facetas tipo B en el interior de los motivos hacia la superficie plana, incrementando las dimensiones laterales del motivo respecto al óxido de partida en ambas direcciones, lo que da lugar a un motivo final más simétrico. El flujo relativo entre facetas durante el crecimiento de GaAs depende de los parámetros de crecimiento, en particular de la presión de  $\text{As}_4$ . T. Nishinaga *et al.* estudiaron la interdifusión entre facetas (111)A y (001), (411)A y (001), y (111)B y (001) durante el crecimiento de GaAs [82]. En las facetas tipo A se produce un flujo neto desde las facetas laterales a la superficie (001). En la faceta tipo B el flujo se invierte cuando se incrementa la presión de  $\text{As}_4$ . El flujo relativo se produce desde la faceta (111)B a la superficie (001) para bajas presiones de As y se invierte para altas presiones de As, desde (001) a la faceta (111)B [27]. Es importante recordar que en los experimentos aquí presentados no se crece GaAs y que la evolución de la forma del motivo grabado se produce por el transporte, activado térmicamente, de Ga en la superficie del sustrato [18] y por la desorción de As desde la superficie, que depende críticamente de la temperatura.

Finalmente, hay que considerar la rugosidad superficial resultante tras cada uno de los tratamientos estudiados. La rugosidad superficial puede limitar la longitud de difusión de In en la superficie del sustrato y dar lugar a puntos de nucleación preferente para el In que compiten con las posiciones definidas por el grabado. Por tanto es deseable mantener el valor de rugosidad superficial lo más bajo posible. La rugosidad rms obtenida en las regiones entre motivos grabados es 0.214nm, 0.189nm y 0.195nm para  $T_S=490^\circ\text{C}$ ,  $T_S=510^\circ\text{C}$  y  $T_S=530^\circ\text{C}$ , respectivamente.



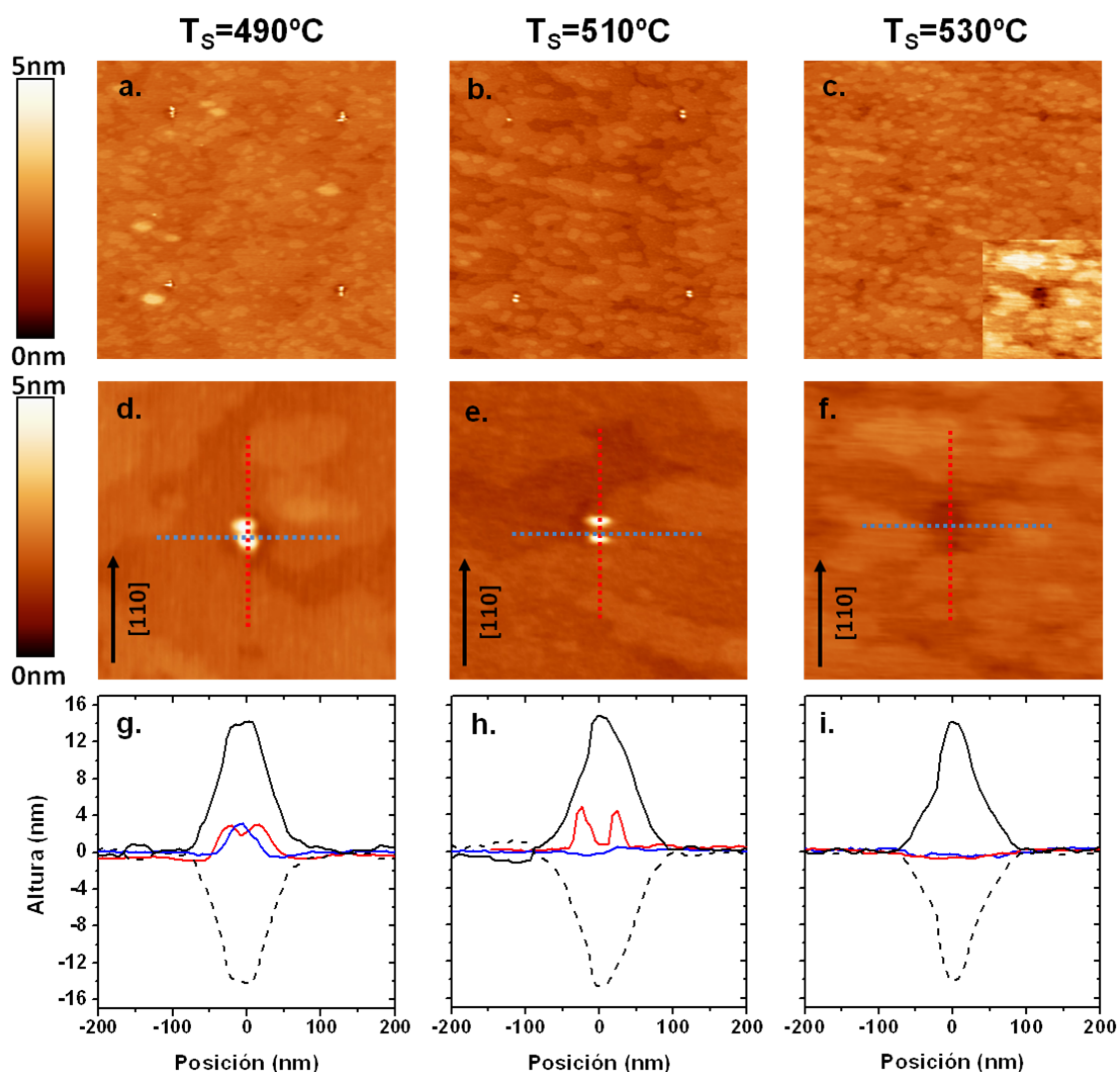


Figura 3.19 Imágenes AFM (a-c:  $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ , d-f:  $800 \times 800 \text{nm}^2$ ) de nanoestructuras obtenidas tras el crecimiento de InAs para las tres temperaturas estudiadas:  $T_s=490^\circ\text{C}$  (a, d)  $T_s=510^\circ\text{C}$  (b, e) y  $T_s=530^\circ\text{C}$  (c, f). Los motivos presentados en detalle corresponden a óxidos de partida de similar geometría ( $h_{\text{ox}} \approx 14.5 \text{nm}$ ,  $r_{\text{ox}} \approx 75 \text{nm}$ ). En la fila inferior (g-i) se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en las imágenes d-f) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul). El perfil del óxido original (negro sólido) y del negativo del óxido (negro discontinuo) se incluyen como referencia.

La Figura 3.19 muestra imágenes AFM correspondientes al crecimiento de InAs para las tres temperaturas empleadas:  $T_s=490^\circ\text{C}$  (columna izquierda),  $T_s=510^\circ\text{C}$  (columna central) y  $T_s=530^\circ\text{C}$  (columna derecha). La primera fila presenta imágenes de  $2 \times 2$  motivos en los sustratos grabados (3.19.a-c). En la segunda fila se presentan en detalle nanoestructuras obtenidas en posiciones correspondientes a motivos de óxido de partida de similar geometría para cada una de las temperaturas estudiadas:  $T_s=490^\circ\text{C}$  (3.19.d),  $T_s=510^\circ\text{C}$  (3.19.e) y  $T_s=530^\circ\text{C}$  (3.19.f). Junto a las imágenes AFM, en la tercera

fila se presentan los perfiles AFM (3.19.g-i) tomados a lo largo de las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul). Los perfiles correspondientes al motivo de óxido y su negativo se incluyen como referencias (negro).

En las muestras correspondientes a  $T_s=490^\circ\text{C}$  y  $T_s=510^\circ\text{C}$  se encuentra una tasa de ocupación de QDs de InAs en los motivos del grabado del 100% con una alta probabilidad de ocupación múltiple. Cuando se produce nucleación múltiple los SCQDs obtenidos se alinean en la dirección  $[110]$ . Este comportamiento ha sido descrito previamente en esta memoria (sección 3.4.1) [28] y también ha sido observado por otros grupos de investigación [50,84]. Se explica por la preferente incorporación de In, bajo las condiciones de crecimiento empleadas, en las facetas tipo B (terminadas en As) presentes en el interior de los motivos. La Figura 3.20 presenta la probabilidad (%) de obtención de distinto número de ocupación ( $n=0,1,2,3,4,5$ , donde  $n=0$  corresponde a posiciones del patrón desocupadas,  $n=1$  corresponde a la formación de un único QD,  $n=2$  corresponde a la formación de dos QDs y así sucesivamente) por posición del grabado para  $T_s=490^\circ\text{C}$  y  $T_s=510^\circ\text{C}$ . Los resultados muestran la alta probabilidad de obtención de ocupación múltiple en ambos casos y que existe una diferencia significativa de obtención de altos números de ocupación ( $n=3, 4$ ) con mayor probabilidad para  $T_s=490^\circ\text{C}$ .

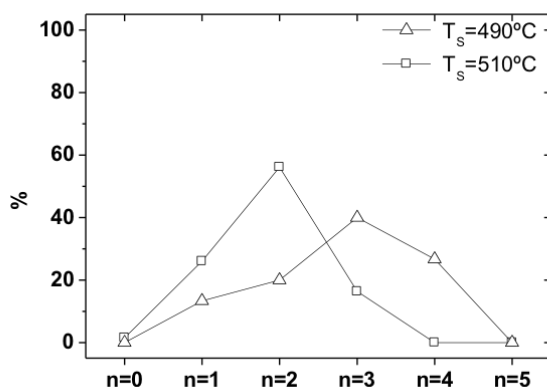


Figura 3.20 Probabilidad de obtención (%) de distintos números de ocupación ( $n$ ) por posición del patrón para las temperaturas de sustrato  $T_s=490^\circ\text{C}$  y  $T_s=510^\circ\text{C}$ .

En el caso  $T_s=490^\circ\text{C}$  se observa que, junto a la nucleación de nanoestructuras en las posiciones predefinidas, se produce la formación de puntos cuánticos

autoensamblados (SAQDs). La mayor rugosidad superficial resultante tras el calentamiento para esta temperatura provoca la formación de nanoestructuras autoensambladas por la presencia de posiciones de la superficie que compiten en la nucleación preferente de In y la disminución de la longitud de difusión de In. La imagen presentada en 3.19.a ( $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ ) no permite observar estos SAQDs dada la baja densidad de estos. La densidad observada de SAQDs ( $\rho_{\text{SAQD}} < 10^7 \text{cm}^{-2}$ ) es comparable a la densidad definida por el sustrato grabado ( $\rho_{\text{SCQD}} \approx 2.5 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$ ) y, por tanto, incompatible con la fabricación de SCQDs aislados para su aplicación en dispositivos. En las muestras crecidas con  $T_s = 510^\circ\text{C}$  no se ha observado la formación de SAQDs en ningún caso. El desarrollo de procesos de fabricación de SCQDs requiere suprimir completamente la formación de QDs fuera de las posiciones predefinidas por el grabado del sustrato por lo que excluiríamos  $T_s = 490^\circ\text{C}$  para el crecimiento de SCQDs cuando el crecimiento de In tenga lugar directamente sobre la intercara de recrecimiento.

La muestra correspondiente a  $T_s = 530^\circ\text{C}$  muestra un comportamiento diferente a las dos anteriores. Los agujeros se rellenan tras el crecimiento de InAs, pero no aparecen núcleos tridimensionales sobre el nivel de la superficie. Las posiciones del grabado se identifican en las imágenes AFM por depresiones de  $\sim 1 \text{nm}$  con la periodicidad del patrón (*inset* en 3.19.c). En este rango de temperatura se produce una rápida disolución de SADQs de InAs [99] debido a la mayor desorción de In, que puede explicar los resultados observados. Ch. Heyn ha estudiado experimentalmente la dependencia del tiempo de disolución de SAQDs de InAs con la temperatura bajo diferentes flujos de As y ha mostrado la fuerte dependencia de este proceso con la temperatura [98]. Para una temperatura  $T_s = 530^\circ\text{C}$  el tiempo de disolución de los QDs de InAs es inferior a 100s con un flujo de As de 4.8ML/s. Este tiempo de disolución se reduce rápidamente con el incremento de temperatura o reduciendo el flujo incidente de  $\text{As}_4$ . En nuestro caso, tras el crecimiento de InAs, la superficie se mantiene durante 2 minutos a la temperatura de crecimiento de InAs  $T_s = 530^\circ\text{C}$  con un flujo de  $\text{As}_4$   $F_{\text{eq}}(\text{As}) = 2 \text{ML/s}$ . Durante estos 2 minutos se disolvería el suficiente volumen de InAs para que la presencia de núcleos tridimensionales de InAs no sea estable.

En este punto es importante señalar que el crecimiento con temperatura  $T_s=530^\circ\text{C}$  presenta dificultades para obtener resultados reproducibles debido a la dependencia crítica de la incorporación de In con la temperatura de sustrato en este rango de temperatura; pequeñas variaciones en la temperatura de sustrato (menores que la reproducibilidad de la temperatura de sustrato en una sesión de crecimiento) pueden dar lugar a cambios importantes en la cantidad de material incorporado en los motivos. Teniendo en cuenta esto, consideramos  $T_s=510^\circ\text{C}$  como una temperatura óptima para desarrollar un método robusto para la obtención de SCQDs de InAs.

En resumen, el estudio del proceso de nucleación de InAs para tres temperaturas de sustrato diferentes nos ha permitido establecer una temperatura óptima de crecimiento de SCQDs. La menor de las temperaturas estudiadas  $T_s=490^\circ\text{C}$  puede dar lugar a la formación no deseada de SAQDs de baja densidad y la mayor temperatura  $T_s=530^\circ\text{C}$  presenta problemas de reproducibilidad de la cinética del proceso. Por tanto, la temperatura  $T_s=510^\circ\text{C}$  es considerada óptima para el crecimiento de InAs ya que proporciona una buena morfología superficial y buena reproducibilidad en las condiciones en las que se deposita el InAs.

### **3.5.2. Efecto de la presión de $\text{As}_4$**

El efecto de la presión  $\text{As}_4$  en la nucleación de InAs se estudió en una serie de tres muestras en las que se varía el flujo de  $\text{As}_4$  durante la deposición de InAs ( $F_{\text{eq}}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$ ,  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$  y  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ ) manteniendo fija la temperatura de sustrato ( $T_s=510^\circ\text{C}$ ).

La preparación de los sustratos grabados para este estudio se ha llevado a cabo según el proceso descrito en la Sección 3.4.3.1. Tras el tratamiento con H atómico, la temperatura de la muestra se eleva hasta  $T_s=510^\circ\text{C}$  en una rampa de 8 minutos con la célula de As cerrada. A continuación se deposita InAs con una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{In})\approx 0.01\text{ML/s}$  con flujos de  $\text{As}_4$   $F_{\text{eq}}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$ ,  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$  y  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ . Para la temperatura de sustrato utilizada ( $T_s=510^\circ\text{C}$ ) la reconstrucción superficial es GaAs(001)-c(4x4) para los flujos  $F_{\text{eq}}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$  y  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$ , mientras que la reconstrucción es GaAs(001)-(2x4) para el menor flujo  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ . En esta serie de muestras, se depositó una cantidad idéntica de InAs, fijada en el 88% de la espesor

crítico para la formación de QDs de InAs en sustratos planos GaAs(001) bajo unas condiciones de  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  y  $T_S=510^\circ\text{C}$ . Una vez depositado el In la muestra se mantiene durante 2 minutos a  $T_S=510^\circ\text{C}$  para favorecer la migración de In hacia los motivos del grabado antes de enfriar la muestra a temperatura ambiente para ser extraída del sistema para su caracterización morfológica por AFM.

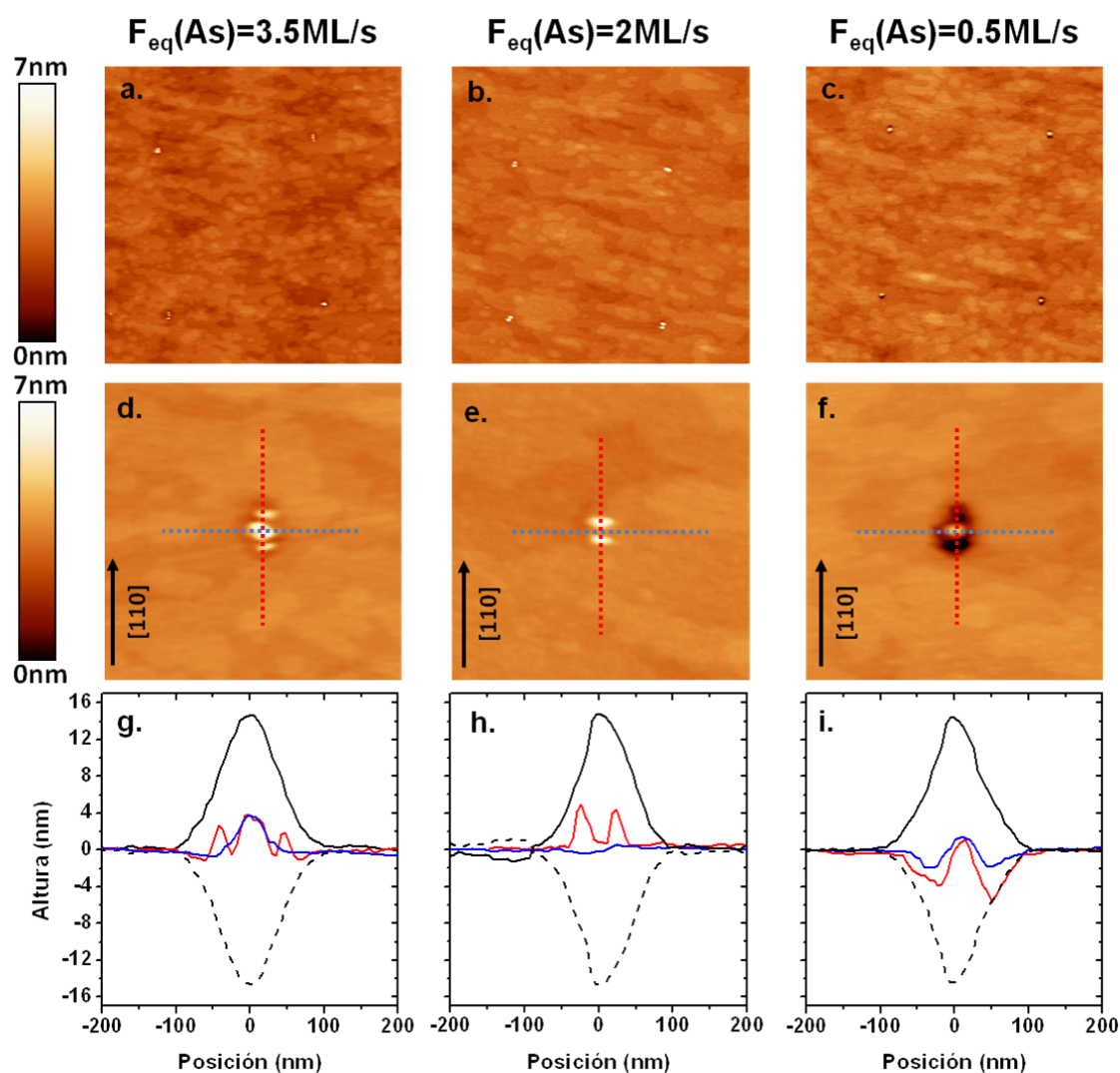


Figura 3.21 Imágenes AFM (a-c:  $4\times 4\mu\text{m}^2$ , d-f:  $800\times 800\text{nm}^2$ ) de nanoestructuras obtenidas tras el crecimiento de InAs para los tres flujos de  $As_4$  estudiados:  $F_{eq}(As)=3.5\text{ML/s}$  (a, d)  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  (b, e) y  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  (c, f). Los motivos presentados en detalle corresponden a óxidos de partida de similar geometría ( $h_{ox}\approx 14.5\text{nm}$   $r_{ox}\approx 75\text{nm}$ ). En la fila inferior (g-i) se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en las imágenes d-f) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[110]$  (azul). El perfil del óxido original (negro sólido) y del negativo del óxido (negro discontinuo) se incluyen como referencia.

La Figura 3.21 muestra imágenes AFM correspondientes al crecimiento de InAs para los tres flujos de  $As_4$  utilizados:  $F_{eq}(As)=3.5\text{ML/s}$  (columna izquierda),  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$

(columna central) y  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  (columna derecha), con una temperatura de sustrato fija  $T_s=510^\circ\text{C}$ . La primera fila presenta imágenes de 2x2 motivos representativas del comportamiento obtenido en los sustratos grabados (3.21.a-c). En la segunda fila presenta en detalle nanoestructuras obtenidas en posiciones correspondientes a motivos de óxido de similar geometría para cada uno de los flujos estudiados:  $F_{eq}(As)=3.5\text{ML/s}$  (3.21.d),  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  (3.21.e) y  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  (3.21.f). Junto a las imágenes AFM, en la tercera fila se presentan los perfiles AFM (3.21.g-i) tomados a lo largo de las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (azul). Los perfiles correspondientes al motivo de óxido y su negativo se incluyen como referencias (negro).

Las imágenes muestran un cambio en el modo de nucleación de InAs cuando la presión de  $As_4$  se reduce hasta  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$ . Para flujos  $F_{eq}(As)=3.5\text{ML/s}$  y  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  se observa nucleación múltiple, con un alineamiento de los SCQDs en la dirección  $[110]$ . Para el flujo  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  se observa la nucleación de un único SCQD localizado en el fondo del nanoagujero.

Se ha estudiado la estadística de ocupación en los sustratos grabados para las distintas presiones de  $As_4$  empleadas en el crecimiento de InAs. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.22. Para cada una de las condiciones estudiadas se analizó un conjunto de al menos 40 motivos. En el caso  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  el conjunto estudiado es mayor de 80 motivos ya que se fabricaron muestras adicionales para confirmar el control en la ocupación simple. La parte superior de la Figura muestra la probabilidad (%) de obtención de distinto número de ocupación ( $n=0,1,2,3,4,5$ ) por posición del patrón para las tres presiones de  $As_4$  consideradas en un conjunto de motivos de óxido que cubre un rango  $r_{ox}=50\text{-}120\text{nm}$ . La parte inferior de la Figura presenta los resultados correspondientes a tres subconjuntos de motivos ( $r_{ox}=70\text{-}80\text{nm}$ ,  $r_{ox}=80\text{-}90\text{nm}$  y  $r_{ox}=90\text{-}100\text{nm}$ ) para las tres presiones de  $As_4$  estudiadas en un gráfico de barras.

La tasa de ocupación en los sustratos grabados alcanza el 100% en las muestras crecidas con flujos  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  (b) y  $F_{eq}(As)=3.5\text{ML/s}$  y es un 91% en las muestras crecidas con flujo  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$ . Los resultados muestran, en primer lugar, un

cambio en el proceso de nucleación hacia la ocupación simple ( $n=1$ ) de las posiciones del grabado cuando se reduce la presión de  $\text{As}_4$  en la deposición de InAs y, por otro lado, que los altos números de ocupación ( $n=2,3,4$ ) son más probables con mayor presión de  $\text{As}_4$  y mayor tamaño de motivo.

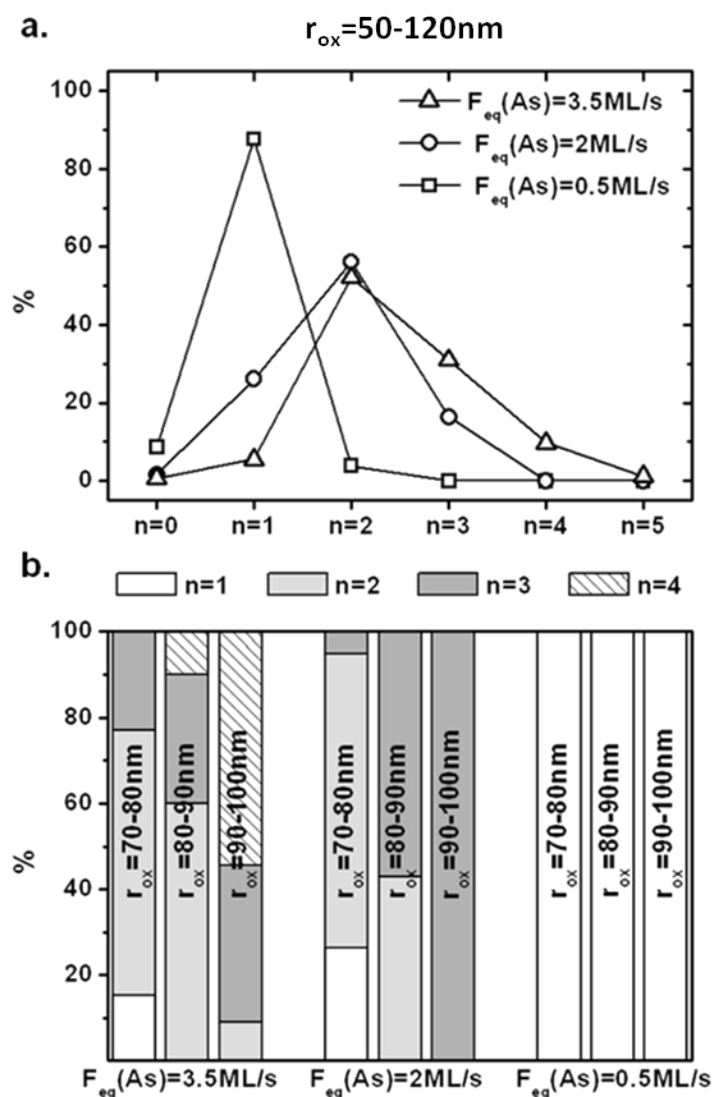


Figura 3.22 Probabilidad de obtención de distintos números de ocupación ( $n$ ) por posición del patrón para las tres presiones de  $\text{As}_4$  estudiadas:  $F_{\text{eq}}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$ ,  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$ ,  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  para un conjunto de motivos  $r_{\text{ox}}=50-120\text{nm}$  (a). Diagrama de barras de la ocupación para tres subconjuntos de motivos ( $r_{\text{ox}}=70-80\text{nm}$ ,  $r_{\text{ox}}=80-90\text{nm}$ ,  $r_{\text{ox}}=90-100\text{nm}$ ,) para las tres presiones de  $\text{As}_4$  estudiadas (b).

Deben tenerse en cuenta los diferentes factores involucrados en la nucleación selectiva de InAs para explicar este resultado. En primer lugar, la geometría del motivo determina el crecimiento de SCQDs en los nanoagujeros del sustrato grabado. El

potencial químico superficial es directamente proporcional a la curvatura superficial [11] y el fondo cóncavo de los nanoagujeros constituye un mínimo de potencial químico superficial que guía un flujo neto de átomos de In hacia el interior de los motivos grabados. Por otro lado, hay que considerar la reactividad de las facetas presentes en los motivos para explicar el tipo de nanoestructuras obtenidas. Así, la incorporación preferente de In en facetas tipo B de GaAs favorece la nucleación de SCQDs alineados en la dirección [110] [28]. Este es el comportamiento observado en las muestras crecidas con flujos  $F_{eq}(As)=2ML/s$  (b) y  $F_{eq}(As)=3.5ML/s$ . El cambio del modo de nucleación de InAs que se ha observado para  $F_{eq}(As)=0.5ML/s$  sugiere un cambio del balance entre la reactividad de las diferentes facetas presentes en el nanoagujero y la geometría del motivo, que modifica el proceso de nucleación y permite alcanzar el fondo del nanoagujero (mínimo de potencial químico superficial asociado a la geometría) para la formación de un único SCQD.

X.Q. Shen *et al.* han estudiado la interdifusión entre facetas (111)A y (001) durante el crecimiento epitaxial de InAs y han demostrado que el flujo relativo entre facetas se llega a invertir en función de la presión de As [25], a diferencia del comportamiento observado experimentalmente para el crecimiento de GaAs, donde la interdifusión entre facetas (111)A y (001) varía con la presión de As pero mantiene la dirección del flujo neto [82]. Esto demuestra la fuerte dependencia de la incorporación de los átomos de In con la condiciones de crecimiento y que su comportamiento no es completamente análogo a los átomos de Ga.

Los resultados aquí presentados contrastan con los resultados de Zallo *et al.* que estudiaron el efecto de la presión de As en la ocupación de nanoagujeros obtenidos mediante epitaxia de gotas (*droplet epitaxy*) con una capa *buffer* de 10nm de espesor y encontraron que la estadística de ocupación se desplazaba hacia la ocupación simple incrementado el flujo de As [100]. Ese efecto es resultado de la modificación de la forma de los nanoagujeros durante el crecimiento de la capa *buffer* (bajo diferentes condiciones de As). En cambio, en las muestras aquí consideradas no se ha crecido capa *buffer* y el tratamiento previo a la deposición de InAs es el mismo para los tres casos, de modo que no hay diferencias significativas en la geometría de los



nanoagujeros, por lo que los cambios en la estadística de ocupación deben atribuirse a cambios en la cinética de incorporación de In dentro de los nanoagujeros fabricados.

Especialmente relevante es el 100% de ocupación simple alcanzado con  $F_{eq}(As)=0.5ML/s$  en el rango de tamaño  $r_{ox}=70-100nm$ . El control de la formación de un único punto cuántico es un objetivo importante en el desarrollo de proceso de crecimiento de puntos cuánticos con control en posición (SCQDs) ya que es un requisito para la fabricación de nuevos dispositivos en los que un único QD constituye el elemento activo. Por ejemplo, en los dispositivos emisores de fotones individuales que explotan las propiedades de un único QD hay que asegurar la formación de un único SCQD. En este caso se ha logrado alcanzar la nucleación simple en sustratos grabados sin capas *buffer* de GaAs mediante el estudio y optimización de los parámetros de crecimiento de InAs.

En general, dentro de los resultados disponibles en la literatura científica relativa al crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados, para lograr una alta tasa de ocupación simple es necesario optimizar la fabricación y el tamaño de los motivos del sustrato grabado con precisión nanométrica [44,42]. J. Tomilla *et al.* han alcanzado una tasa de ocupación simple del 70% en sustratos grabados fabricados mediante NIL para un tamaño de motivo de 100nm, pero esta depende críticamente del tamaño de motivo y desciende a 39% y 22% cuando se emplean tamaños de motivo de 80nm y 120nm, respectivamente [42]. C. Schneider *et al.* han obtenido tasas de ocupación simple en sustratos grabados fabricados mediante EBL en el rango 48.8-77.5% en función de la dosis de exposición empleada en la litografía [44]. En este contexto, los resultados presentados en esta sección demuestran cómo los parámetros de crecimiento son relevantes para el control de la estadística de ocupación en el crecimiento de SCQDs de InAs; ajustando los parámetros de crecimiento para modificar la cinética de incorporación de In es posible lograr la nucleación de SCQDs individuales de forma reproducible para un amplio rango de tamaños de motivo inicial.

### 3.6. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados GaAs(001) III: Crecimiento de nanoestructuras apiladas

En esta sección se estudia una estrategia para el crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos de GaAs(001) grabados mediante litografía de oxidación local por AFM mediante el apilado de nanoestructuras, empleando una capa de InAs como semilla de nucleación.

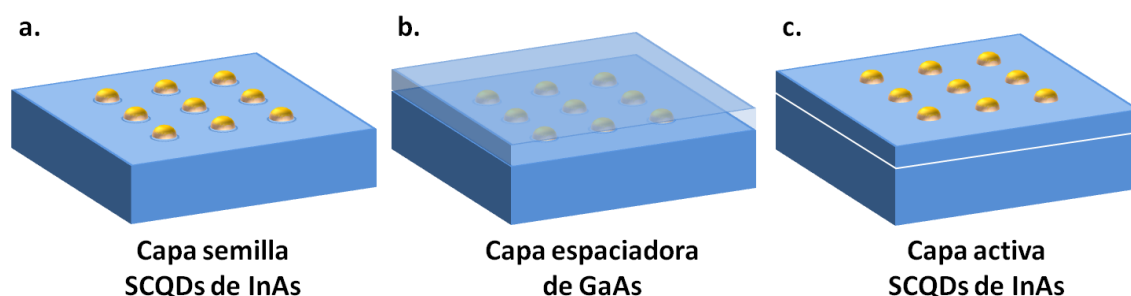


Figura 3.23 Representación esquemática del proceso de crecimiento de SCQDs de InAs estudiado: una primera capa de SCQDs es crecida directamente en la intercara de recrecimiento (a) y se emplea como semilla de nucleación de una segunda capa activa de SCQDs (c) separada de la intercara de recrecimiento por una capa espaciadora de GaAs (b).

La Figura 3.23 presenta esquemáticamente el proceso de crecimiento de SCQDs de InAs estudiado. Se emplea como semilla de nucleación una primera capa de InAs que se deposita directamente sobre la intercara de recrecimiento (3.23.a). Para el crecimiento de esta capa semilla se aplicaran los resultados relativos a la nucleación selectiva de InAs en nanoagujeros sin capa *buffer* obtenidos en la sección 3.5 previa. Una capa espaciadora de GaAs separa las nanoestructuras activas en la capa apilada de las nanoestructuras que actúan como semilla en la intercara de recrecimiento (3.23.b). La segunda capa de InAs se deposita sobre la superficie plana de la capa espaciadora (3.23.c). El crecimiento de esta segunda capa de nanoestructuras está mediado por el campo de tensión de los núcleos de InAs de la capa semilla que se propaga a través de la capa espaciadora. El uso de capas semilla de nucleación para la obtención de SCQDs en sustratos grabados ha sido estudiado previamente por otros grupos de investigación para la fabricación de cristales tridimensionales de QDs [17,18] y para la mejora de las propiedades de SCQDs [20,47]. Sin embargo eliminar el paso de

crecimiento de una capa *buffer* previa al crecimiento de la capa semilla es una aportación singular de este trabajo.

### 3.6.1. Apilamiento de nanoestructuras

El proceso de nucleación de InAs en una segunda capa apilada de nanoestructuras se ha estudiado para dos presiones de  $As_4$  diferentes:  $F_{eq}(As)=2ML/s$  y  $F_{eq}(As)=0.5ML/s$ . El crecimiento de la capa semilla de InAs se llevó a cabo empleando el procedimiento y parámetros expuestos en la sección 3.5.2, con  $r_g(In)\approx 0.01ML/s$  y  $T_s=510^\circ C$ . Tras el crecimiento de la capa semilla de InAs, se crece una capa espaciadora de GaAs manteniendo la relación de flujos V/III constante e igual a 4; es decir para  $F_{eq}(As)=0.5ML/s$  se emplea  $r_g(Ga)=0.125ML/s$  y para  $F_{eq}(As)=2ML/s$  se emplea  $r_g(Ga)=0.5ML/s$ . Se fabricaron muestras con capas espaciadoras de 15nm y 20nm de espesor. Una vez crecida la capa espaciadora de GaAs se deposita una nueva capa de InAs bajo idénticas condiciones a las utilizadas para crecer la primera capa de SCQDs o capa semilla.

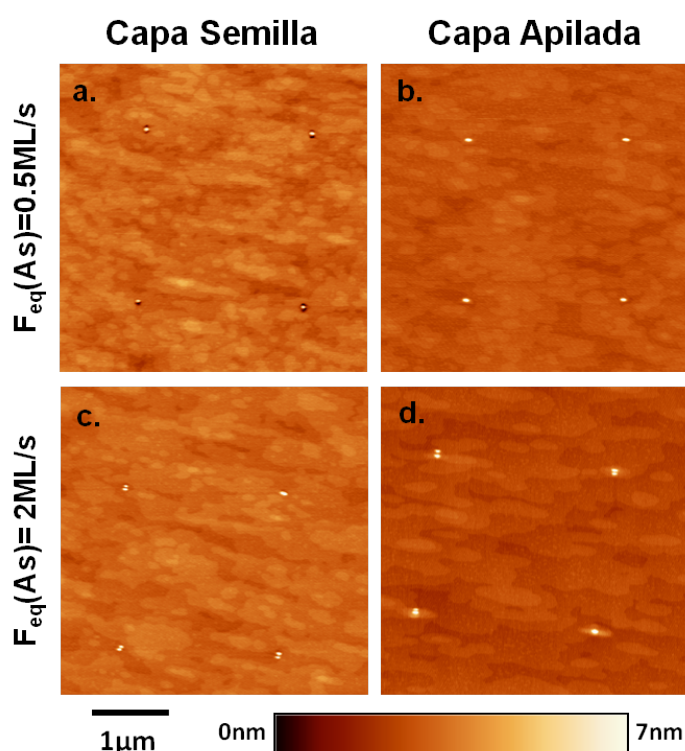


Figura 3.24 Imágenes AFM ( $4\times 4\mu m^2$ ) de nanoestructuras con control en posición de InAs obtenidas en la capa semilla (a,c) y la capa apilada (b,d) para los dos flujos de  $As_4$ :  $F_{eq}(As)=0.5ML/s$  y  $F_{eq}(As)=2ML/s$ . En el caso de la capa apilada, el espesor de la capa espaciadora es de 15nm.

La Figura 3.24 presenta imágenes AFM correspondientes al proceso de nucleación en la capa semilla (primera capa de SCQDs) (3.24.a,c) y en la capa activa (segunda capa de SCQDs) (3.24.b,d) para  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  y  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  cuando el espesor de la capa espaciadora es 15nm. Se observa claramente que el ordenamiento y selectividad obtenida en el proceso de nucleación de la capa semilla de InAs se transmite a la segunda capa de nanoestructuras para este espesor de capa espaciadora de GaAs.

Los resultados obtenidos del estudio de la estadística de ocupación se resumen en la Figura 3.25. Esta Figura presenta la probabilidad de obtención (%) de distintos números de ocupación ( $n=0,1,2,3$ ) para la capa semilla (3.25.a,d) y para la capa apilada con una capa espaciadora de 15nm (3.25.b,e) y 20nm (3.25.c,f) de espesor, con flujos de  $As_4$   $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  (3.25.a-c) y  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  (3.25.d-f). En este análisis se han estudiado los resultados obtenidos sobre sustratos grabados con motivos con tamaños en el rango  $r_{ox}=50-100\text{nm}$ .

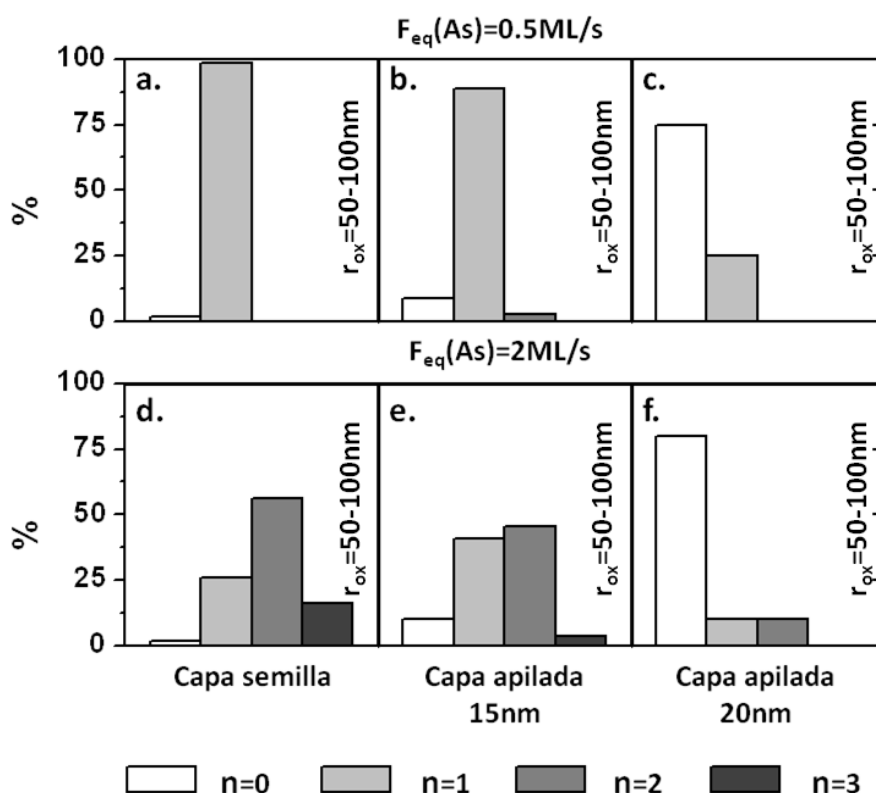


Figura 3.25 Probabilidad de obtención (%) de distintos números de ocupación ( $n=0,1,2,3$ ) por posición del patrón en la capa semilla y en la capa apilada para dos condiciones de presión de  $As_4$   $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  (a-c) y  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  (d-f).

Para  $F_{eq}(As)=0.5\text{ML/s}$  se obtiene una ocupación simple ( $n=1$ ) de los motivos grabados en la capa semilla con muy alta probabilidad (98%), como se ha presentado previamente en la Figura 3.22 [21]. Con una capa espaciadora de 15nm de espesor se preserva en buena medida la ocupación en el patrón, un 89% de las posiciones es ocupado por un único QD de InAs, reflejando los resultados de la capa semilla. Cuando se aumenta el espesor de la capa espaciadora de GaAs a 20nm el 75% de las posiciones del patrón aparecen no ocupadas.

Para  $F_{eq}(As)=2\text{ML/s}$  hasta un 40% de las posiciones están ocupadas por pares de QDs ( $n=2$ ) en la capa activa cuando el espesor de la capa espaciadora es de 15nm, reflejando la alta probabilidad de nucleación múltiple en la capa semilla con esta presión de  $As_4$ . De nuevo, cuando se aumenta el espesor de la capa espaciadora de GaAs a 20nm se pierde la transmisión del proceso de nucleación selectiva y el 80% de las posiciones del patrón aparecen no ocupadas.

Los resultados muestran cómo la estadística de ocupación de la capa semilla se preserva en la capa activa cuando el espesor de la capa espaciadora es de 15nm, pero se pierde cuando el espesor de la capa espaciadora es de 20nm. Esta pérdida se debe al mayor decaimiento del campo de tensiones asociado a los núcleos de InAs de la capa semilla en la superficie de GaAs donde se deposita la capa apilada de nanoestructuras. El valor óptimo para mantener la selectividad en el apilamiento de las nanoestructuras (en este caso en torno a 15nm) está fundamentalmente determinado por el tamaño de los núcleos de InAs formados en la capa semilla. Para poder incrementar el espesor de la capa espaciadora y, por tanto, la distancia de las nanoestructuras activas a la intercara de recrecimiento sería necesario utilizar núcleos de InAs de mayor tamaño. Incrementando el espesor de InAs en la capa semilla podrían obtenerse núcleos de InAs mayores, pero al mismo tiempo la probabilidad de formación de SAQDs de InAs fuera de las posiciones del patrón aumentaría por lo que se trata de un nuevo proceso que necesitaría ser estudiado.

En resumen, los resultados obtenidos muestran que es posible transmitir la selectividad del proceso de nucleación de InAs y la estadística de ocupación a la segunda capa apilada de nanoestructuras cuando la capa espaciadora tiene 15nm de

espesor. En concreto, cuando se emplea una temperatura  $T_s=510^\circ\text{C}$  y una presión de  $\text{As}_4$   $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  se obtienen SCQDs de InAs localizados a 15nm de la intercara de recrecimiento con una tasa de ocupación simple del 89%.

### 3.6.1.1. Tamaño de SCQDs de InAs obtenidos

Para el estudio del tamaño de las nanoestructuras obtenidas se analizaron 65 SCQDs de la capa activa. La nucleación de InAs en la capa activa tiene lugar sobre la superficie plana de la capa espaciadora y está gobernada por el campo de tensión asociado a los núcleos de InAs enterrados de la capa semilla.

En la Figura 3.26 se presenta la altura de SCQD ( $h_{\text{QD}}$ ) en función de la altura ( $h_{\text{ox}}$ ) y radio ( $r_{\text{ox}}$ ) del motivo de óxido de partida correspondiente. Se presentan SCQDs de InAs obtenidos en posiciones del grabado correspondientes a motivos de óxido con tamaños en el rango  $h_{\text{ox}}=9\text{-}18\text{nm}$  y  $r_{\text{ox}}=50\text{-}100\text{nm}$ . El valor medio de altura es 5.8nm, con una desviación estándar de 1nm. Dentro del rango de tamaños estudiado, no se encuentra una dependencia de la altura de SCQD con el tamaño de motivo de partida.

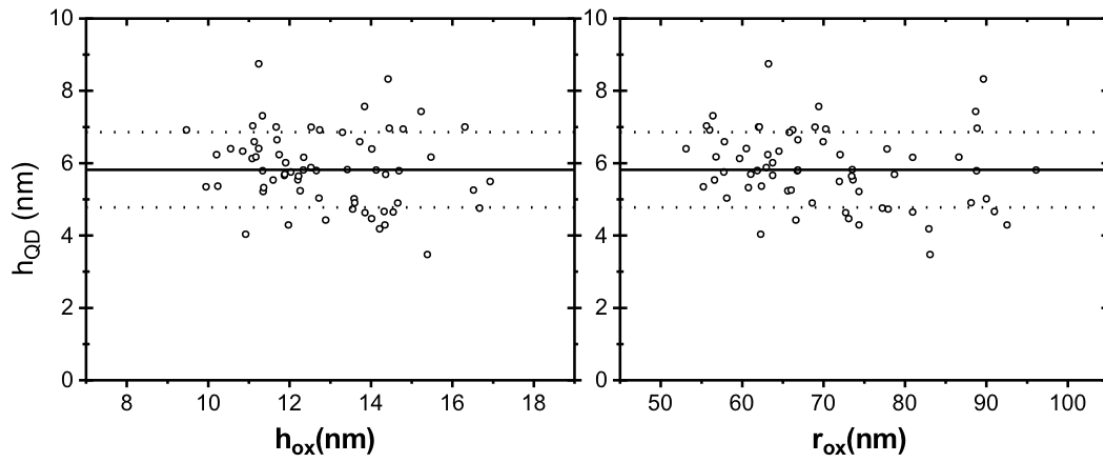


Figura 3.26 Altura de SCQDs obtenidos en la capa apilada en función del tamaño del motivo de óxido de partida. Se presentan datos para motivos con tamaños  $h_{\text{ox}}=9\text{-}18\text{nm}$  y  $r_{\text{ox}}=50\text{-}100\text{nm}$

El tamaño del QD está directamente relacionado con su energía de emisión; pequeñas variaciones de altura (en el orden de ML) pueden dar lugar a cambios significativos en su energía de emisión [101]. Obtener SCQDs con un control preciso de su tamaño para sintonizar la energía de emisión es un objetivo de importancia en el desarrollo de un proceso de fabricación de SCQDs para su aplicación en dispositivos.

Los resultados experimentales presentados en la Figura 3.26 muestran que la geometría del óxido de partida no se relaciona de forma directa con la altura del SCQD formado en la capa apilada y por tanto no nos proporciona un parámetro de control del tamaño de la nanoestructura. Afortunadamente el uso de técnicas de recubrimiento parcial [102,103], utilizadas rutinariamente en SAQDs, puede proporcionar un método de control de la altura de los SCQDs para obtener nanoestructuras con mayor homogeneidad y control de la energía de emisión. Estas técnicas ya han sido empleadas en SCQDs permitiendo sintonizar el rango de emisión de las nanoestructuras [20,47].

### 3.6.2. Caracterización óptica

En esta sección se presentan los resultados de caracterización óptica mediante microfotoluminiscencia ( $\mu$ PL) de las nanoestructuras fabricadas bajo los parámetros óptimos determinados en los estudios previos. Para el estudio óptico se fabricaron sustratos grabados con patrones de 7x7 y 7x6 motivos con una periodicidad de  $\sim 2\mu\text{m}$  y motivos de óxido en el rango  $r_{\text{ox}}=50\text{-}120\text{nm}$ . La preparación de los sustratos grabados se realizó mediante un ataque químico selectivo *ex situ* mediante HF concentrado y un tratamiento mediante H atómico *in situ* a una temperatura de  $T_s=450^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Este proceso asegura la completa eliminación de los óxidos fabricados. Tras el tratamiento con H atómico, la temperatura de la muestra se eleva hasta  $T_s=530^\circ\text{C}$  en una rampa de 8 minutos con la célula de As cerrada. El calentamiento hasta  $T_s=530^\circ\text{C}$  preserva los motivos grabados (ver Figura 3.18) y proporciona una buena morfología superficial, adecuada para el crecimiento de SCQDs sin una capa *buffer* de GaAs. Además el tratamiento térmico de la intercara a más alta temperatura que la temperatura a la que se depositará el In puede contribuir a la limpieza de la intercara de recrecimiento y, por tanto, a la reducción de los efectos de difusión espectral en las nanoestructuras crecidas. A continuación se crece la capa semilla de nucleación con  $r_g(\text{In})\approx 0.01\text{ML/s}$ ,  $T_s=510^\circ\text{C}$  y  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML}$ . Los parámetros empleados permiten obtener la nucleación de un único SCQD por posición del grabado en un amplio rango de geometría de motivo [21]. A continuación se crece la capa espaciadora de GaAs de 15nm de espesor con  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  y  $r_g(\text{Ga})=0.125\text{ML/s}$ . El espesor de la capa espaciadora permite transmitir la selectividad del proceso de nucleación a una

segunda capa de nanoestructuras, manteniendo una alta tasa de ocupación simple. Tras una pausa de crecimiento de 2 minutos, se deposita la segunda capa de InAs, que constituirá la capa de nanoestructuras activas. Los parámetros de crecimiento empleados en esta segunda capa son los mismos que los usados en la capa semilla. Las nanoestructuras de la capa activa son recubiertas con 125nm de GaAs (*capping layer*) para completar el confinamiento de los portadores en las nanoestructuras. Los 15nm iniciales de esta capa se depositan con  $F_{eq}(As)=0.5ML/s$ ,  $r_g(Ga)=0.125ML/sy$  una temperatura de sustrato  $T_s=510^\circ C$ . Los restantes 110nm se depositan con  $r_g(Ga)=0.5ML/s$  y  $F_{eq}(As)=2ML/s$  (manteniendo la relación de flujos V/III utilizada en los 15nm iniciales) y una temperatura de sustrato  $T_s=570^\circ C$ .

La caracterización óptica mediante  $\mu PL$  se llevó a cabo en el IMM-CSIC en el Laboratorio de Caracterización óptica, dirigido por el Dr. Benito Alén. En la sección 2.3.3 de esta memoria se encuentra una descripción del equipo de  $\mu PL$ . Las medidas se realizaron a baja temperatura ( $T=4K$ ), empleando un láser de diodo operando  $\lambda=785nm$  como fuente de excitación y una CCD de Si refrigerada mediante LN2 acoplada a un espectrómetro (750mm de longitud focal) para la detección de la señal de PL.

Se estudiaron las propiedades ópticas tanto de las nanoestructuras de la capa semilla como de las nanoestructuras de la capa activa. Para ello se cargaron en el criostato del equipo de  $\mu PL$  una muestra con la capa activa de nanoestructuras descubierta y otra con la capa de nanoestructuras activas cubierta con 125nm de GaAs. La primera permite estudiar la emisión de las nanoestructuras crecidas directamente en la superficie grabada del sustrato (capa semilla) y la segunda permite estudiar las propiedades de las nanoestructuras apiladas (capa activa). Es importante recordar que la función de la capa semilla en la aproximación desarrollada es actuar como núcleos de propagación de tensión para guiar la formación de SCQDs de InAs en la capa activa y que, dado que esta capa es depositada directamente en la intercara de recrecimiento, se espera una pobre eficiencia de emisión de estas nanoestructuras.

La Figura 3.27 muestra una imagen AFM de la muestra con la capa de nanoestructuras activas descubierta en la que se pueden observar los SCQDs en su superficie (3.27.a) y



el mapa de  $\mu$ PL obtenido en esta muestra (3.27.b). Los mapas de  $\mu$ PL obtenidos en dos matrices de motivos correspondientes a la muestra con la capa de nanoestructuras activas recubierta con 125nm de GaAs se muestran en 3.27.c y 3.27.d. Los mapas de  $\mu$ PL se han obtenido escaneando las regiones de fabricación de los patrones de nanoagujeros e integrando la señal de PL desde 900nm hasta el corte de detección del CCD de Si empleado (aproximadamente 1040nm) empleando una alta potencia de excitación  $P_{exc} \sim 40 \mu W$ . Este procedimiento nos permite identificar las posiciones ópticamente activas del patrón para su posterior estudio espectroscópico.

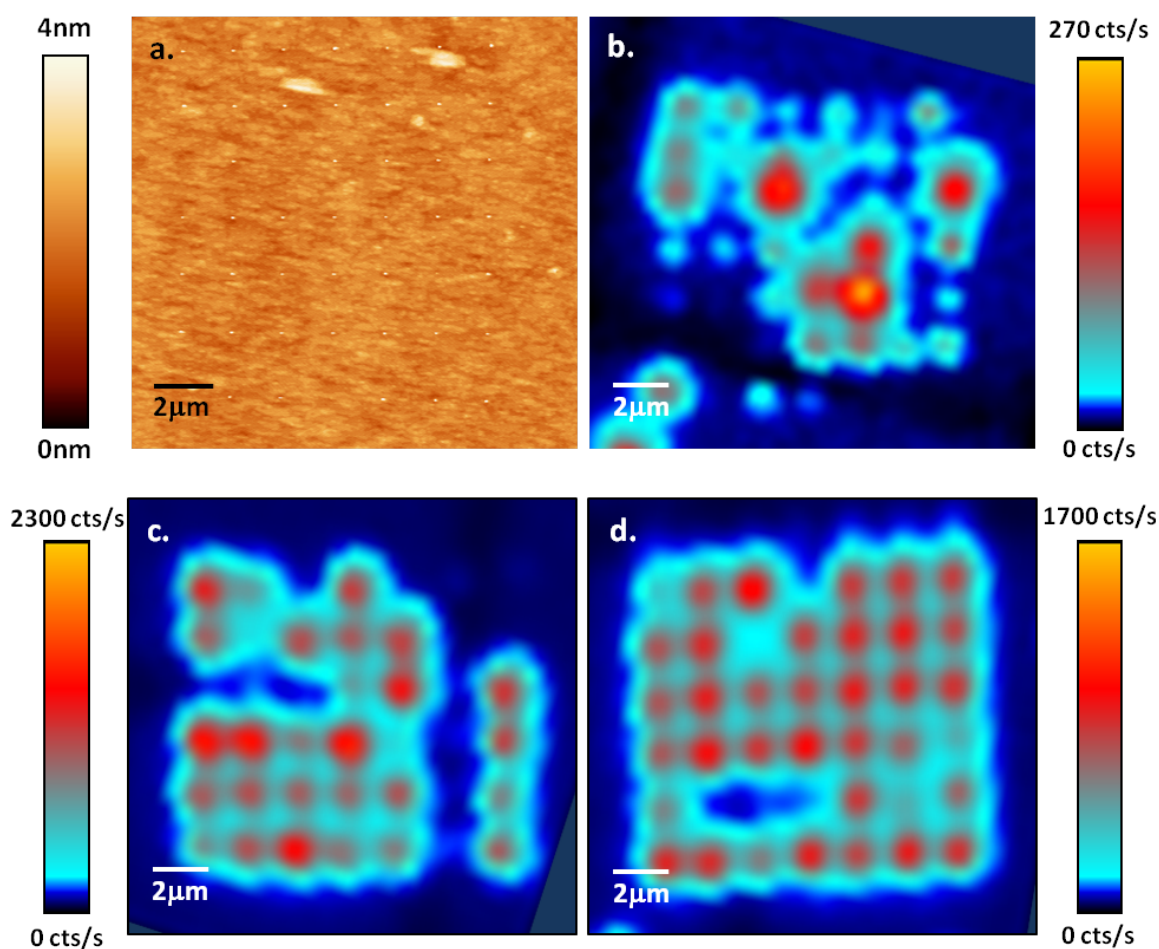


Figura 3.27 Imagen AFM de la muestra con la capa de nanoestructuras activas descubierta en la que se pueden observar los SCQDs obtenidos en su superficie (a) y mapa de  $\mu$ PL obtenido en esta muestra (b). En la parte inferior se presentan dos mapas de  $\mu$ PL obtenidos en la muestra con la capa de nanoestructuras activas recubierta con 125nm de GaAs (c, d).

En la Figura 3.27 se observan claramente nanoestructuras ópticamente activas únicamente en posiciones predefinidas por el patrón del sustrato grabado. La eficiencia de emisión de la capa semilla es muy inferior a la de la capa apilada (ver las

diferentes escalas en cuentas/s (cts/s) para cada imagen). Como se ha dicho previamente este es un resultado esperado ya que la capa semilla está depositada directamente en la intercara de recrecimiento.

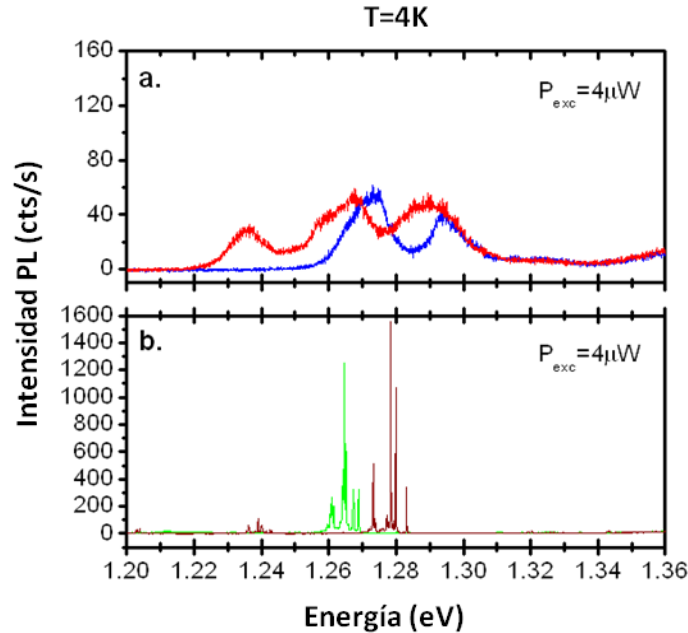


Figura 3.28 Espectros de  $\mu$ PL ( $T=4K$ ,  $P_{exc}=4\mu W$ ) obtenidos en la muestra sin recubrimiento (capa semilla) (a) y en la muestra con capa de recubrimiento (capa activa) (b).

La Figura 3.28 presenta espectros de  $\mu$ PL obtenidos en la muestra sin recubrimiento (nanoestructuras de la capa semilla) (3.28.a) y con capa de recubrimiento (nanoestructuras activas) (3.28.b), tomados con alta potencia de excitación ( $P_{exc}\sim 4\mu W$ ) bajo idénticas condiciones experimentales. En los espectros de emisión de la capa semilla (3.28.a) no aparecen líneas de emisión características de la fotoluminiscencia de QDs aislados. En cambio, en los espectros de la muestra con la capa activa de nanoestructuras recubierta (3.28.b) se identifican líneas de emisión bien definidas con una intensidad mucho mayor (notar que la escala en 3.28.b es 10 veces mayor que en 3.28.a). Este resultado permite establecer que la emisión en las muestras estudiadas está claramente dominada por la emisión de SCQDs en la capa activa, de modo que es posible estudiar la calidad óptica de estas nanoestructuras.

A partir del análisis de los mapas de  $\mu$ PL se ha obtenido que el 85% de las posiciones del grabado son ocupadas por SCQDs ópticamente activos, lo que supone un buen acuerdo con la estadística de ocupación obtenida en la capa activa con una capa

espaciadora de 15nm de espesor (89%) evaluada mediante AFM (sección 3.6). Esto sugiere que todas las nanoestructuras formadas en la capa apilada son ópticamente activas y que las posiciones del patrón donde no se encuentra emisión óptica corresponden a posiciones donde no se ha obtenido la formación de un SCQD de InAs, debido a la ausencia de un núcleo de InAs en la capa semilla de tamaño suficiente para mediar la nucleación selectiva en la capa apilada.

La Figura 3.29 y Figura 3.30 presentan la caracterización óptica detallada de dos SCQDs correspondientes a una misma muestra de SCQDs: QD1 (Figura 3.29) y QD2 (Figura 3.30). Se presenta la evolución de la emisión del estado fundamental con la potencia de excitación (3.29.a, 3.30.a), la intensidad integrada de las principales líneas del espectro en función de la potencia de excitación (3.29.b, 3.30.b) y las medidas de  $\mu$ PL resuelta en polarización de las principales líneas del espectro (3.29.c-d, 3.30.c-d).

La dependencia de la intensidad integrada de línea de  $\mu$ PL ( $I_{\mu PL}$ ) con la potencia de excitación ( $P_{exc}$ ) de los picos principales del espectro se ajusta a una ley exponencial  $I_{\mu PL} = \alpha P_{exc}^m$ . El exponente  $m$  extraído de este ajuste, junto con la posición en energía y el estado de polarización, nos permitirá asignar las especies excitónicas a las líneas de emisión [86,104,105].

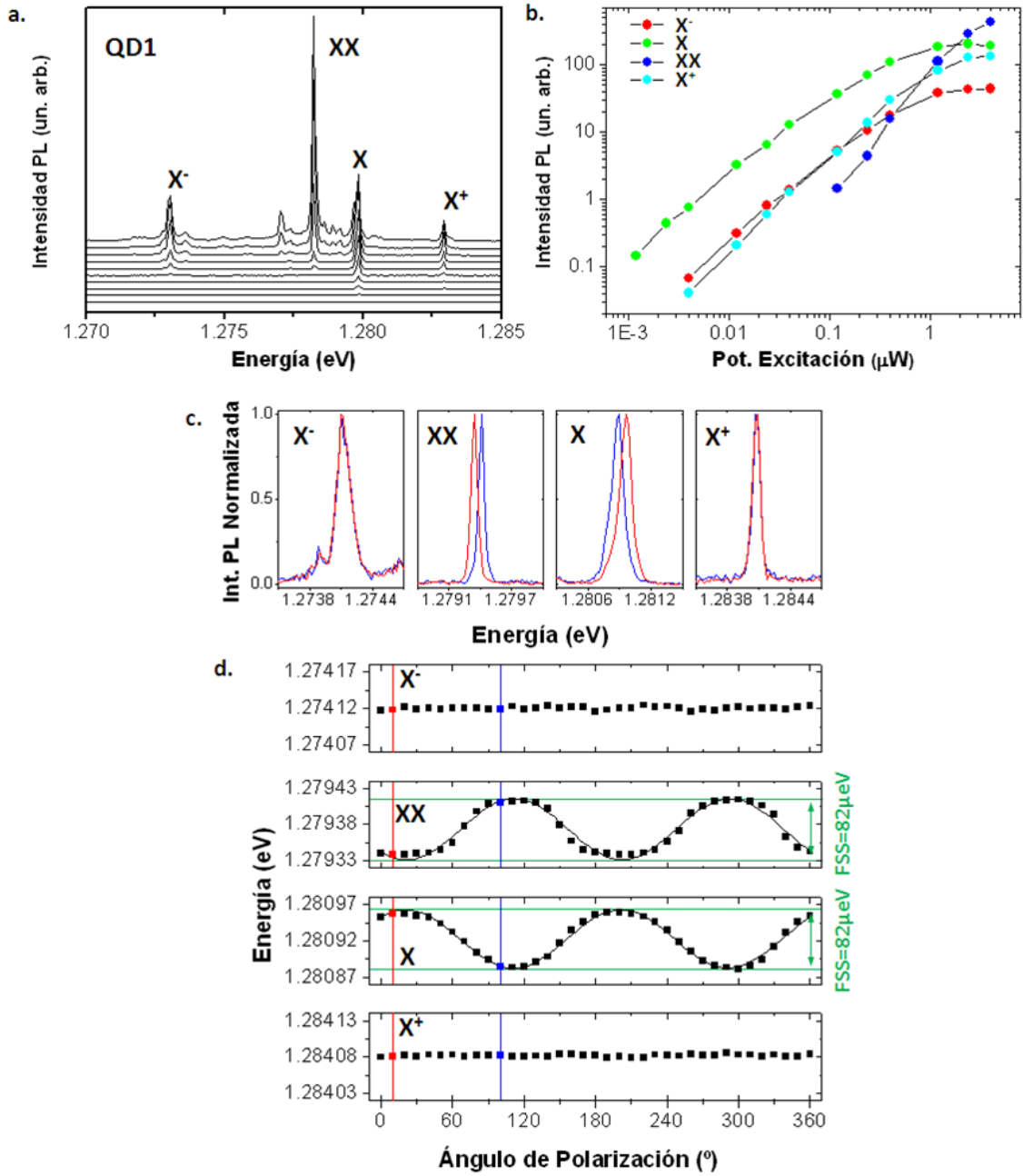


Figura 3.29 Caracterización óptica de un SCQDs de InAs (QD1) mediante  $\mu PL$  a baja temperatura ( $T=4K$ ). Espectros de  $\mu PL$  en función de la potencia de excitación  $P_{exc}=0.001-4\mu W$  (a), evolución de la intensidad integrada de  $X^-$ , X, XX y  $X^+$  en función de la potencia de excitación  $P_{exc}$  (b), espectros de  $\mu PL$  de  $X^-$ , X, XX y  $X^+$  obtenidos para dos ángulos de polarización ortogonales (c) y energía de emisión obtenida mediante ajustes lorentzianos de  $X^-$ , X, XX y  $X^+$  en función del ángulo de polarización (d).

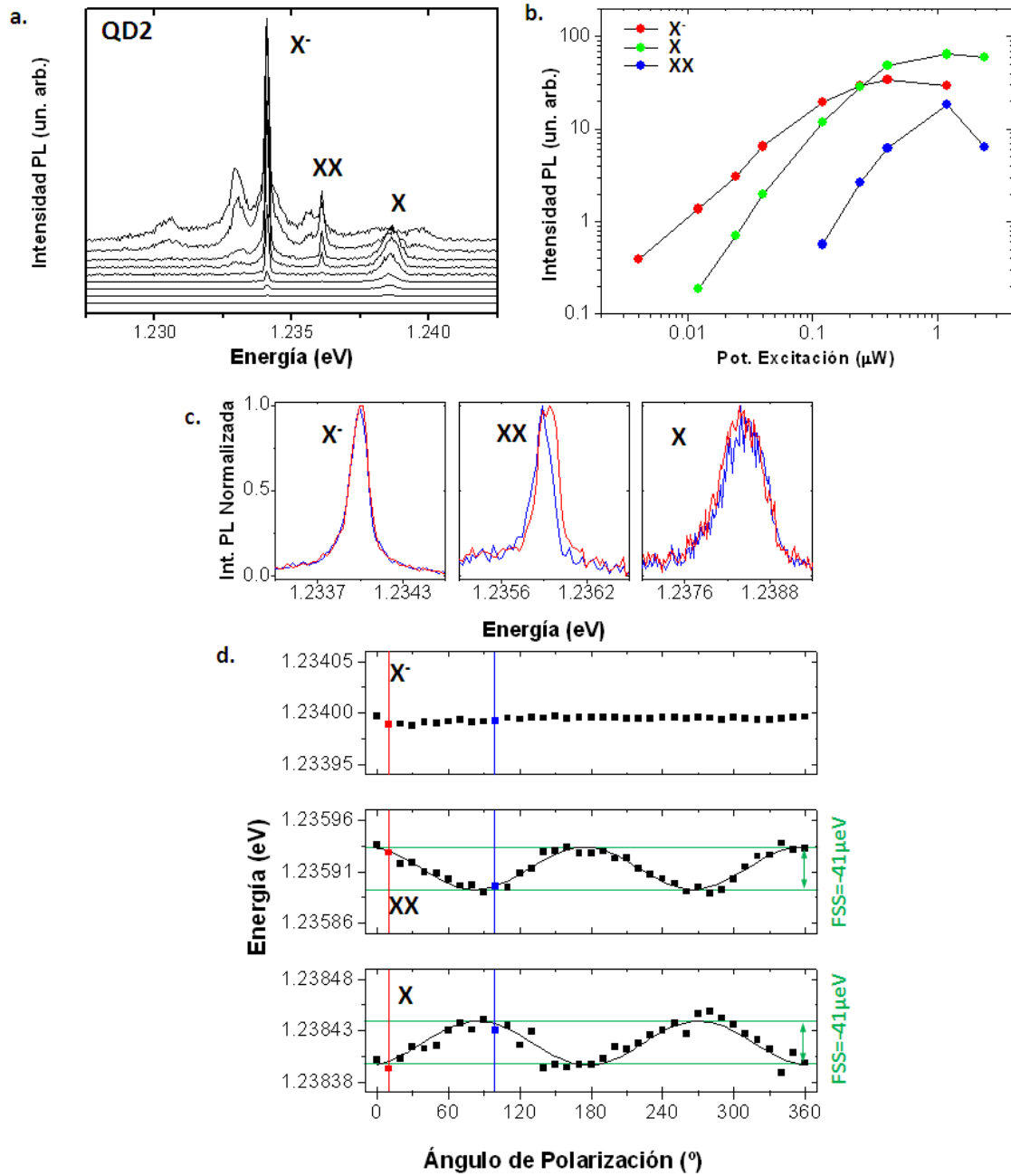


Figura 3.30 Caracterización óptica de un SCQDs de InAs (QD2) mediante  $\mu PL$  a baja temperatura ( $T=4K$ ). Espectros de  $\mu PL$  en función de la potencia de excitación  $P_{exc}=0.03-4\mu W$  (a), evolución de la intensidad integrada de  $X^-$ ,  $XX$  y  $X$  en función de la potencia de excitación  $P_{exc}$  (b), espectros de  $\mu PL$  de  $X^-$ ,  $XX$  y  $X$  obtenidos para dos ángulos de polarización ortogonales (c) y energía de emisión obtenida mediante ajustes lorentzianos de  $X^-$ ,  $XX$  y  $X$  en función del ángulo de polarización (d).

El espectro de  $\mu$ PL de QD1 (3.29.a) está dominado a baja potencia de excitación por el pico de 1.2798eV, cuyo comportamiento con la potencia de excitación se ajusta con un exponente  $m=1.12\pm0.03$  y que por tanto se puede asignar al excitón neutro (X). El pico de 1.2782eV domina el espectro para mayores potencias de excitación y su comportamiento con la potencia de excitación se ajusta con un exponente  $m=1.80\pm0.08$ . Por tanto se puede asignar al biexcitón neutro (XX). Los picos de 1.2893eV y 1.2730eV, cuyo comportamiento con la potencia de excitación se ajusta con exponentes  $m=1.20\pm0.03$  y  $m=1.41\pm0.02$ , respectivamente, se pueden asignar al trión positivo ( $X^+$ ) y trión negativo ( $X^-$ ). Las medidas de  $\mu$ PL resuelta en polarización corroboran esta asignación y muestran que excitón (X) y biexcitón (XX) son dobletes linealmente polarizados (3.29.c). A partir de las medidas de energía de emisión (obtenida mediante ajustes lorentzianos) en función del ángulo de polarización se extrae un valor de desdoblamiento de estructura fina,  $FSS=82\pm2\mu\text{eV}$  (3.29.d).

El espectro de  $\mu$ PL de QD2 (3.30.a) está dominado por la línea de 1.2341eV, cuyo comportamiento con la potencia de excitación se ajusta con un exponente  $m=1.40\pm0.02$  y que se asigna al trión negativo ( $X^-$ ). Los picos de 1.2361eV y 1.2386eV, cuyo comportamiento con la potencia de excitación se ajusta con exponentes  $m=2.01\pm0.15$  y  $m=1.16\pm0.03$ , se asignan al biexcitón neutro (XX) y excitón neutro (X) respectivamente. La existencia de un proceso de carga más eficiente podría explicar que el espectro esté dominado por la emisión del trión negativo en el QD2 a diferencia de QD1. Las medidas de  $\mu$ PL resuelta en polarización muestran que excitón (X) y biexcitón (XX) son dobletes linealmente polarizados (3.30.c). A partir de las medidas de energía de emisión (obtenida mediante ajustes lorentzianos) en función del ángulo de polarización se extrae un valor de desdoblamiento de estructura  $FSS=-41\pm2\mu\text{eV}$  (3.30.d). El signo negativo se asigna debido a que presenta un comportamiento opuesto al observado en QD1: el pico de baja energía en el doblete X en el QD2 está orientado en un ángulo casi  $90^\circ$  respecto al pico de baja energía en el doblete X en el QD1 (ambos QDs pertenecen a la misma muestra y la medida del ángulo de polarización con respecto a la red cristalina del GaAs es común en QD1 y QD2). La anisotropía de confinamiento en el QD, los efectos de tensión o piezoeléctricos y las

asimetrías atomísticas afectan al valor FSS y sería necesario un análisis que considerara estos efectos para explicar este resultado [106,107].

Los valores FSS encontrados ( $FSS=82\pm2\mu\text{eV}$  en QD1 y  $FSS=-41\pm2\mu\text{eV}$  en QD2) son comparables a los reportados para QDs de InAs obtenidos por métodos de autoensamblado emitiendo en energías similares [106]. La medida de valores  $FSS<0$  y  $FSS>0$  sugiere que un análisis sistemático de esta magnitud en las matrices de SCQDs fabricados permitiría localizar SCQDs con  $FSS\approx 0$  [108]. En la literatura científica existen pocos datos relativos al valor FSS en SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs(001). J. Tommila *et al.* han obtenido SCQDs de InAs en sustratos de GaAs(001) grabados mediante NIL con un valor FSS medio de  $16.7\mu\text{eV}$  [42]. J. Skiba-Szymanska *et al.* han presentado una única medida experimental en un SCQD con FSS de  $38\pm4\mu\text{eV}$  obtenido en un sustrato grabado mediante EBL [48]. En estos casos los valores FSS obtenidos son comparables a los de SAQDs de InAs con similares energías de emisión, al igual que los SCQDs desarrollados en este trabajo.

El desarrollo de dispositivos emisores de fotones entrelazados requiere QDs con FSS nulo [109]. A día de hoy no existen técnicas de crecimiento que permitan obtener de forma determinista QDs de InAs con FSS nulo y la obtención de QDs de InAs con FSS nulo, tanto por técnicas de autoensamblado (SAQDs) como por técnicas con control en el lugar de formación de las nanoestructuras (SCQDs), es un reto tecnológico. En SAQD se ha observado una reducción del FSS cuando aumenta la energía de emisión [106,108]. En este sentido emplear técnicas de recubrimiento parcial o tratamientos térmicos tras el crecimiento puede ser útil no sólo para controlar la energía de emisión de las nanoestructuras sino también obtener menores valores FSS.

La energía de emisión y anchura de línea en el estado fundamental han sido estudiados en 57 SCQDs obtenidos en dos muestras diferentes. La Figura 3.31 presenta el histograma de la energía de emisión de los SCQDs de InAs estudiados. La energía de emisión media es  $1.248\text{eV}$  con una desviación estándar de  $23\text{meV}$ . De acuerdo a estudios realizados en QDs de InAs obtenidos por métodos de autoensamblado [101] esta distribución de energía podría explicarse por variaciones de altura de los SCQDs

de 1ML (0.6nm) de InAs. Por tanto, para reducir la dispersión de energía de emisión obtenida se requeriría un control en los procesos de fabricación del grabado con precisión por debajo del nanómetro.

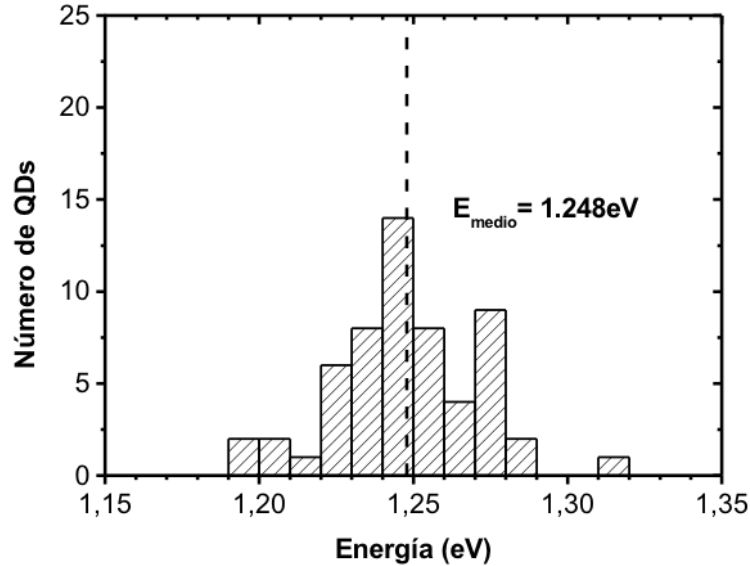


Figura 3.31 Histograma de la energía de emisión medida  $T=4K$ ,  $P_{exc}=12-40nW$  en 57 SCQDs de InAs. El valor medio es 1.248eV con una desviación estándar de 23meV.

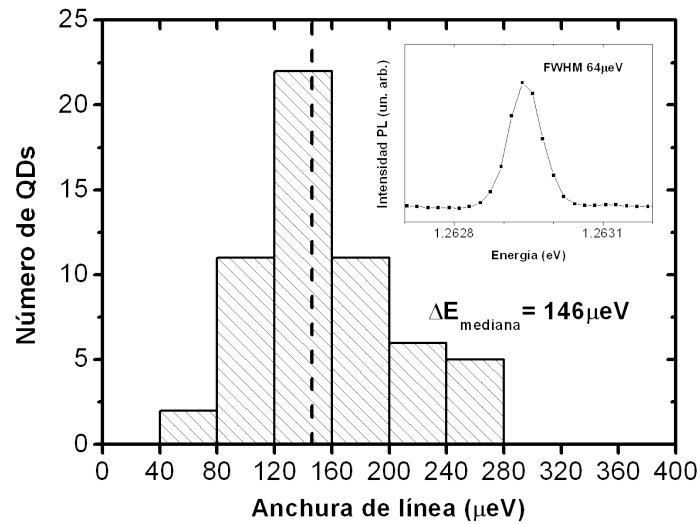


Figura 3.32 Histograma de la anchura espectral de línea medida  $T=4K$ ,  $P_{exc}=12-40nW$  en 57 SCQDs de InAs. El valor de mediana es 146μeV y el valor medio es 156μeV. El *inset* muestra el espectro que presenta menor anchura de línea registrado (FWHM 64 μeV).

Los resultados aquí presentados representan una reducción del valor medio de anchura de línea en un factor  $\sim 5$  respecto a los resultados iniciales (sección 3.4.2) sin incrementar la distancia entre las nanoestructuras activas y la intercara de



recrecimiento, que corresponde a la superficie de fabricación del sustrato grabado (15nm). La optimización de los procesos implicados en la obtención de SCQDs, en particular las modificaciones introducidas en el tratamiento de preparación de la intercara, contribuye a reducir fuertemente la presencia de impurezas y defectos en la intercara de recrecimiento lo que se refleja en una clara disminución de la anchura de línea de los SCQDs obtenidos. Estos resultados se consiguen con una tasa de ocupación simple del 89%.

En términos de anchura de línea, los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos en SCQDs de InAs próximos a la intercara de recrecimiento crecidos en sustratos grabados fabricados empleando diferentes técnicas litográficas [38,42,44,48], pero mayores que los valores de anchura de línea de SAQDs [89] y que los mejores resultados publicados en cuanto a propiedades ópticas de SCQDs de InAs en sustratos grabados [47,50]. K. D. Jöns *et al.* han desarrollado un procedimiento de crecimiento de SCQDs de InAs con propiedades ópticas comparables a las de nanoestructuras autoensambladas, logrando obtener SCQDs situados a 22nm de la intercara de recrecimiento con un valor de mediana de anchura de línea de 13 $\mu$ eV, [47]. Esta técnica sin embargo carece de un buen control de la estadística de ocupación del sustrato grabado; aproximadamente un 60% de las posiciones del patrón quedan desocupadas y sólo un 20% son ocupadas por un único QD. M. K. Yakes *et al.* han desarrollado un método de crecimiento de SCQDs de InAs que ha permitido obtener SCQDs con un valor de anchura mínimo de 6 $\mu$ eV [50]. Un diseño adecuado del grabado del sustrato (combinando líneas y nanoagujeros) permite extender el espesor de la capa *buffer* a 90nm explotando la asimetría en el crecimiento de GaAs y obtener un buen control de la estadística de ocupación, llegando a obtener un 70% de ocupación simple cuando se emplean dimensiones óptimas del diseño. Sin embargo, dado que el frente de crecimiento no es plano, este método hace complicada la integración de las nanoestructuras obtenidas en dispositivos y carece de la flexibilidad necesaria para variar las posiciones de nucleación de las nanoestructuras.

El proceso desarrollado en esta sección proporciona simultáneamente la mejora de las propiedades ópticas y un alto grado de control de la estadística de ocupación [63]. Ambos aspectos son fundamentales en el desarrollo de un proceso de fabricación de

SCQDs para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Depositar las nanoestructuras de la capa semilla directamente sobre la superficie de fabricación del grabado, suprimiendo el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs, permite preservar la geometría inicial de los motivos del sustrato, lo que junto a la optimización de los parámetros de crecimiento permite obtener la formación de un único SCQD por posición, y permite aplicar tratamientos térmicos a más alta temperatura a la intercara de recrecimiento que son efectivos para reducir el ensanchamiento espectral. Además este proceso presenta margen de mejora en cuanto a las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas. Emplear ciclos térmicos a más altas temperaturas que las empleadas en este trabajo o introducir barreras de AlGaAs en la capa espaciadora son métodos compatibles con el proceso desarrollado para mejorar las propiedades ópticas de SCQDs de InAs que ya han demostrado su validez [47].

En resumen, se ha demostrado la obtención de SCQDs de InAs mediante el apilado de nanoestructuras empleando una capa semilla de nucleación de InAs crecida directamente sobre la superficie de fabricación del grabado. Se ha obtenido simultáneamente un valor medio de anchura espectral de línea de  $156\mu\text{eV}$ , lo que supone una reducción en un factor  $\sim 5$  respecto a nuestros resultados iniciales, y simultáneamente un alto grado de control de la estadística de ocupación con una tasa de ocupación simple del 89%.

### **3.7. Crecimiento de puntos cuánticos con control en posición de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) IV: Crecimiento sobre capas *buffer***

En esta sección se estudia el crecimiento de SCQDs de InAs sobre capas *buffer* de GaAs de 30nm de espesor en sustratos de GaAs(001) grabados mediante litografía de oxidación local por AFM. Emplear capas *buffer* de mayor espesor permite incrementar la distancia de las nanoestructuras posicionadas a la intercara de recrecimiento, lo que constituye una estrategia de optimización de las propiedades ópticas de SCQDs ya que la degradación de sus propiedades ópticas se atribuye a la presencia de defectos e

impurezas en la intercara de recrecimiento. Se describe el crecimiento de SCQDs de InAs sobre una capa *buffer* de GaAs de 30nm de espesor y se presenta la caracterización morfológica por AFM y la caracterización óptica por  $\mu$ PL de las nanoestructuras obtenidas.

### 3.7.1. Crecimiento de capas *buffer* de GaAs

El crecimiento de capas *buffer* sobre sustratos grabados en los que se ha fabricado un patrón de nanoagujeros da lugar a una evolución de la geometría de los motivos que afectará al proceso posterior de nucleación de InAs. Será necesario ajustar los parámetros de crecimiento y el espesor de la capa *buffer* de modo que permita obtener una geometría de motivo selectiva frente a la nucleación de InAs al mismo tiempo que se incrementa la distancia entre las nanoestructuras activas y la intercara de recrecimiento.

Para el estudio del crecimiento de capas *buffer* de GaAs se fabricaron muestras con patrones de 7x6 y 7x7 motivos con un periodo de  $\sim 2\mu\text{m}$ . Se han estudiado capas *buffer* de hasta 30nm de espesor comparando dos modos diferentes de crecimiento de GaAs: crecimiento MBE y crecimiento pulsado ALMBE. En el primer caso (MBE) se ha empleado una temperatura  $T_s=510^\circ\text{C}$ , inferior a la temperatura convencional de crecimiento MBE ( $T_s\approx 570^\circ\text{C}$ ), y una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{Ga})=0.25\text{ML/s}$  con una relación de flujos  $V/\text{III}=4$ . En el segundo caso (crecimiento pulsado ALMBE) se ha empleado una temperatura  $T_s=450^\circ\text{C}$ , una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{Ga})=0.5\text{ML/s}$ , un ciclo de pulsado 1.2s ( $\text{As}_4$  OFF, Ga ON)/ 0.8s ( $\text{As}_4$  ON, Ga ON)) y  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$ . Completado el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs se aplica un tratamiento térmico subiendo la temperatura hasta  $T_s=530^\circ\text{C}$ . A continuación las muestras se enfrían y son extraídas del sistema MBE para su caracterización morfológica por AFM. El tratamiento térmico aplicado corresponde al proceso previo a depositar InAs para el crecimiento de SCQDs, de modo que las muestras caracterizadas corresponderían al estado previo a la nucleación de InAs y los motivos analizados corresponderían a los motivos presentes en la superficie del sustrato en los que tendría lugar la nucleación de InAs si se completara la estructura.

La Figura 3.33 presenta imágenes AFM de motivos del patrón resultantes tras el crecimiento de 30nm de GaAs mediante MBE a una temperatura  $T_S=510^\circ\text{C}$  (3.33.a) y 30nm de GaAs mediante ALMBE a una temperatura  $T_S=450^\circ\text{C}$  (3.33.b). Se incluyen perfiles AFM en direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul) y perfiles del óxido correspondiente del grabado inicial del sustrato (negro) como referencia. Se han seleccionado motivos con geometría inicial similar para poder comparar la diferente evolución en cada caso. En ambos casos se produce una fuerte evolución del agujero, suavizando su geometría. La incorporación de GaAs en el interior de los agujeros ocurre preferentemente en las facetas tipo B (acabadas en As), lo que resulta en motivos alargados en la dirección  $[110]$ .

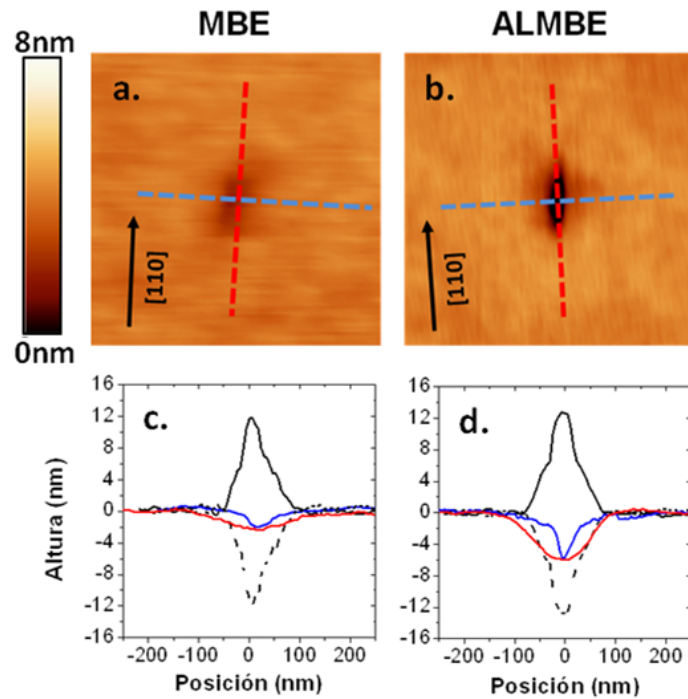


Figura 3.33 Imágenes AFM ( $600 \times 600 \text{ nm}^2$ ) de motivos resultantes tras el crecimiento de 30nm de GaAs mediante MBE (a) y ALMBE (b) correspondientes a óxidos de partida de similar geometría ( $h_{\text{ox}} \approx 13 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{ox}} \approx 70 \text{ nm}$ ). Se emplea la misma escala de color en ambas imágenes. En la parte inferior (c-d) se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en las imágenes) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul). El perfil del óxido original (negro sólido) y del negativo del óxido (negro discontinuo) se incluyen como referencia.

Para comparar los dos modos de crecimiento MBE y ALMBE estudiados se representa en la Figura 3.34 la relación entre la profundidad  $d$  del motivo final y la altura del óxido  $h_{\text{ox}}$  de partida correspondiente  $\text{rel}_h = d/h_{\text{ox}}$  en función del espesor de la capa *buffer*. Para el espesor 0nm (antes de iniciar el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs) el valor

de este parámetro es 0.94 (sección 3.4.3.1). Se produce una rápida disminución de la profundidad de los motivos del patrón con el crecimiento de GaAs. Esta evolución es más rápida en el caso de las muestras en las que la capa *buffer* de GaAs se crece mediante MBE a una temperatura  $T_S=510^\circ\text{C}$  frente a las muestras en las que la capa *buffer* de GaAs se crece mediante MBE a una temperatura  $T_S=450^\circ\text{C}$ . Estos resultados ponen de manifiesto la dificultad para extender el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs para incrementar la distancia a la intercara de recrecimiento preservando suficientemente una geometría del motivo selectiva para el posterior crecimiento de InAs.

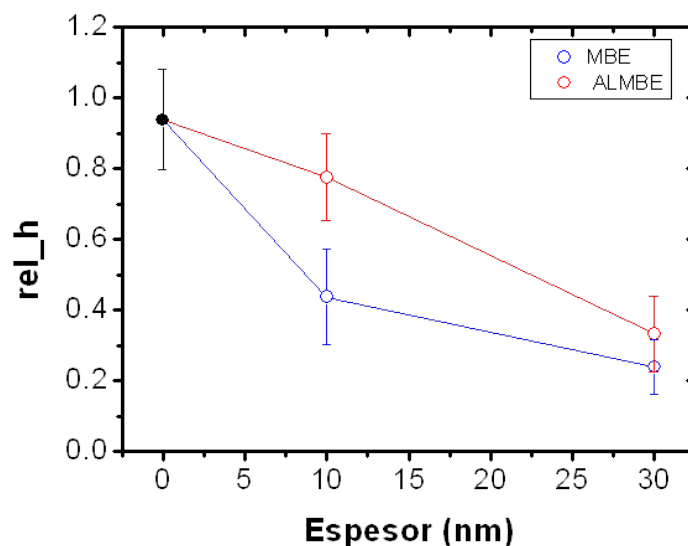


Figura 3.34 Profundidad relativa de los motivos del sustrato tras el crecimiento de capas *buffer* de GaAs mediante MBE ( $T_S=510^\circ\text{C}$ ) y ALMBE ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ).

El crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados explota la modulación del potencial químico superficial asociada a la geometría de los motivos grabados para dirigir la migración de In hacia su interior. Del mismo modo el potencial químico superficial guía el crecimiento de GaAs en el interior de los motivos grabados y produce una evolución del sustrato grabado hacia un frente de crecimiento plano. En el caso de crecimiento mediante ALMBE el pulsado potencia la incorporación en fase (simultáneamente) en todos los lugares de la superficie, modificando la reactividad de la superficie de GaAs. Esto hace que el crecimiento sea más próximo a un recubrimiento conformal; depende en menor medida de la geometría específica

(potencial químico) de cada punto de la superficie y da lugar a una evolución de la geometría del motivo menor.

En resumen, el crecimiento de capas *buffer* de GaAs produce una fuerte evolución de la geometría del motivo en los sustratos grabados. El crecimiento pulsado mediante ALMBE ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ) da lugar a una menor evolución que el crecimiento mediante MBE ( $T_S=510^\circ\text{C}$ ). Por tanto, emplearemos el modo ALMBE para extender crecimiento de la capa *buffer* hasta los 30nm de espesor para el crecimiento de SCQDs de InAs.

### 3.7.2. Crecimiento de InAs

En esta sección se estudia el proceso de nucleación de InAs sobre capas *buffer* de GaAs de 30nm de espesor. Esta capa *buffer* se crece mediante ALMBE a  $T_S=450^\circ\text{C}$  de acuerdo a los resultados de la sección previa. Para la deposición de InAs se emplearan los parámetros de crecimiento utilizados en la sección 3.6. En primer lugar se eleva la temperatura del sustrato hasta  $T_S=530^\circ\text{C}$ . A continuación se estabiliza la temperatura de la muestra a  $T_S=510^\circ\text{C}$  y se depositan 1.5 ML de InAs con una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{In})\approx 0.01\text{ML/s}$  y  $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ . El espesor depositado se ajusta por debajo del espesor crítico ( $\theta_c\approx 1.7\text{ML}$ ) para evitar la formación de SAQDs de InAs entre posiciones del grabado. Una vez depositado el In, la muestra permanece durante 2 minutos a la temperatura  $T_S=510^\circ\text{C}$  expuesta al flujo de  $\text{As}_4$  ( $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ ) para favorecer la migración de In hacia el interior de los motivos del grabado. Las muestras se enfrían y son extraídas inmediatamente del sistema MBE para su caracterización morfológica por AFM. Junto a estas, se fabricaron muestras adicionales para su caracterización óptica. En este caso se crece mediante MBE una capa de GaAs de recubrimiento (*capping layer*) que completa el confinamiento cuántico en las nanoestructuras. El espesor de esta capa es de 70nm, los primeros 15nm son crecidos con una temperatura  $T_S=510^\circ\text{C}$  y los restantes 55nm son crecidos incrementando la temperatura de muestra hasta  $T_S=570^\circ\text{C}$ , con una velocidad de crecimiento  $r_g(\text{Ga})=0.5\text{ML/s}$  y  $F_{eq}(\text{As})=2\text{ML/s}$ . A continuación se enfrían las muestras y son extraídas del sistema MBE.

La Figura 3.35 presenta imágenes AFM de un sustrato grabado tras el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs de 30nm de espesor (3.35.a) y de depositar 1.5ML de InAs (3.35.b) sobre esta capa *buffer*. Se observa la formación de nanoestructuras en las posiciones predefinidas y la ausencia de SAQDs de InAs en las áreas planas entre motivos del grabado.

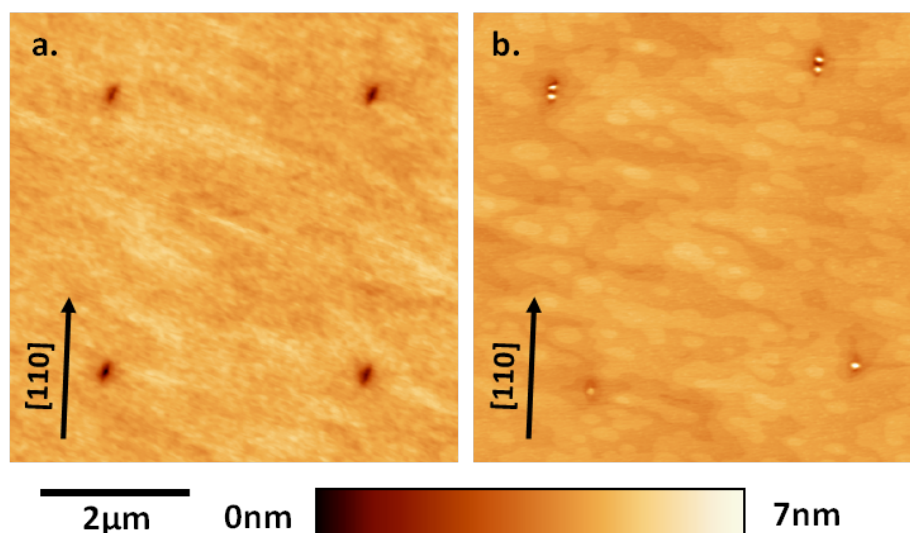


Figura 3.35 Imágenes AFM ( $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ ) mostrando 2x2 posiciones del sustrato grabado tras el crecimiento de 30nm de GaAs mediante ALMBE a  $T_s=450^\circ\text{C}$  (a) y 1.5ML de InAs (b) sobre una capa *buffer* de GaAs de 30nm de espesor.

La Figura 3.36 presenta los resultados del análisis de la ocupación en los motivos del grabado cuando se depositan 1.5ML de InAs sobre una capa *buffer* de GaAs de 30nm de espesor. Se presenta la probabilidad de obtención (%) de diferentes números de ocupación ( $n=0,1,2,3$ ) en motivos correspondientes a óxidos de partida con radios en el rango  $r_{ox}=75\text{-}115\text{nm}$ .

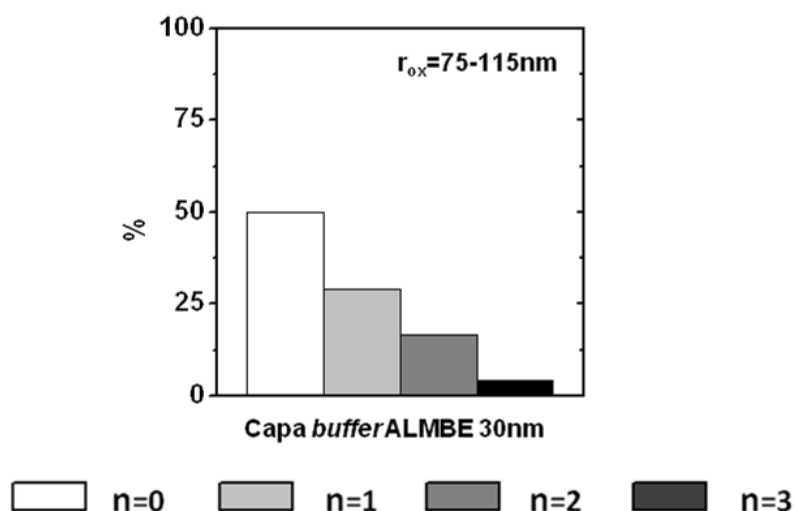


Figura 3.36 Probabilidad de obtención (%) de distintos números de ocupación ( $n=0,1,2,3$ ) por posición del patrón sobre sustratos grabados con una capa *buffer* de GaAs de 30nm.

En primer lugar, existe una alta probabilidad de no obtener nanoestructuras de InAs en los motivos del patrón ( $n=0$ , 50%). Esto se atribuye a la fuerte evolución de los nanoagujeros durante el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs, hasta producir una geometría que pierde la selectividad frente a la nucleación de InAs especialmente en motivos correspondientes a óxidos de partida de menor tamaño. Entre las posiciones donde se obtiene la nucleación selectiva de InAs, la máxima probabilidad corresponde a la obtención de un único SCQD ( $n=1$ , 29%), pero también se produce la nucleación múltiple ( $n=2$ , 16% y  $n=3$ , 5%). En estos casos los SCQDs se alinean en la dirección [110].

Las condiciones de crecimiento de InAs empleadas ( $T_s=510^\circ\text{C}$  y  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ ) han sido optimizadas en nanoagujeros sin capa *buffer* para la obtención de un único SCQD por posición del sustrato grabado en un amplio rango de geometría de motivo [21]. Sin embargo tras crecer una *buffer* de GaAs de 30nm de espesor, no se obtiene la formación de un único SCQD en ese amplio rango de motivos de óxido de partida. La nucleación de InAs es el resultado de la interacción entre la cinética de crecimiento, que está determinada por los parámetros de crecimiento empleados, y la geometría del nanoagujero que da origen a la existencia de un mínimo local del potencial químico superficial. En este caso la geometría del motivo tras el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs es muy diferente de la del motivo inicial en la intercara de recrecimiento por lo que el balance entre la geometría del motivo y la cinética de crecimiento no es el



mismo que cuando se crece InAs en los nanoagujeros obtenidos en la intercara de recrecimiento sin una capa *buffer* de GaAs (Sección 3.5). Para controlar la formación de único SCQD en las posiciones del sustrato grabado es necesario controlar con precisión la geometría del motivo [28], lo que implica tanto la etapa de fabricación de los motivos de óxido de partida como controlar la evolución de la geometría de motivo en todos los procesos previos al crecimiento de InAs, especialmente durante el crecimiento de capas *buffer*.

### 3.7.3. Caracterización óptica

La caracterización óptica de los SCQDs obtenidos se llevó a cabo en IMM-CSIC. El estudio de las propiedades ópticas se realizó con el microscopio confocal disponible en el Laboratorio de Caracterización óptica de IMM-CSIC. Este equipo de  $\mu$ PL ha sido descrito en la sección 2.3.2 de esta memoria.

Se realizó un estudio estadístico de la emisión del estado fundamental a baja temperatura ( $T=4\text{K}$ ) y baja potencia de excitación ( $P_{\text{exc}} \sim 12\text{-}40\text{nW}$ ) de 32 SCQDs obtenidos con una capa *buffer* de GaAs de 30nm de espesor. La Figura 3.37 presenta el histograma de la energía de emisión obtenido. La energía media de emisión es 1.287eV, con una desviación estándar de 22meV. Este valor de desviación estándar es prácticamente igual al obtenido previamente en SCQDs con capa semilla (sección 3.6.2) y, como se describió anteriormente, puede ser justificado por variaciones de altura de las nanoestructuras de 1ML de InAs (0.6nm) según estudios realizados en QDs de InAs obtenidos por métodos de autoensamblado [101]. Reducir la dispersión de energía de emisión requeriría un control en los procesos de fabricación de SCQDs con precisión por debajo del nanómetro.

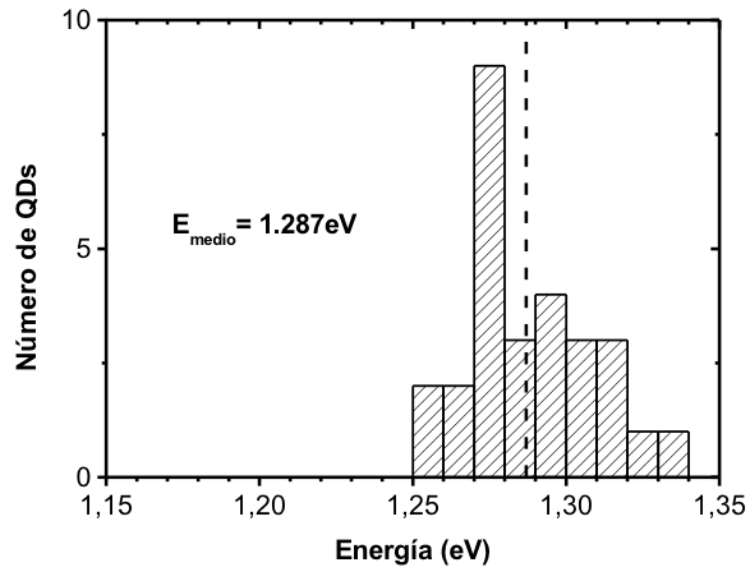


Figura 3.37 Histograma de energía de emisión del estado fundamental ( $T=4K$ ,  $P_{exc}=12-40nW$ ) de 32 SCQDs de InAs obtenidos con una capa *buffer* de GaAs de 30nm de espesor.

La Figura 3.38 presenta el histograma de la anchura de línea (FWHM) para los SCQDs estudiados. La anchura de línea se ha extraído mediante ajustes gaussianos del espectro de emisión a baja potencia de excitación ( $P_{exc} \sim 12-40nW$ ). El valor medio, mediana y desviación estándar de anchura de línea son  $304\mu eV$ ,  $273\mu eV$  y  $121\mu eV$ , respectivamente. El *inset* en la figura muestra un espectro representativo de un SCQD de InAs obtenido.

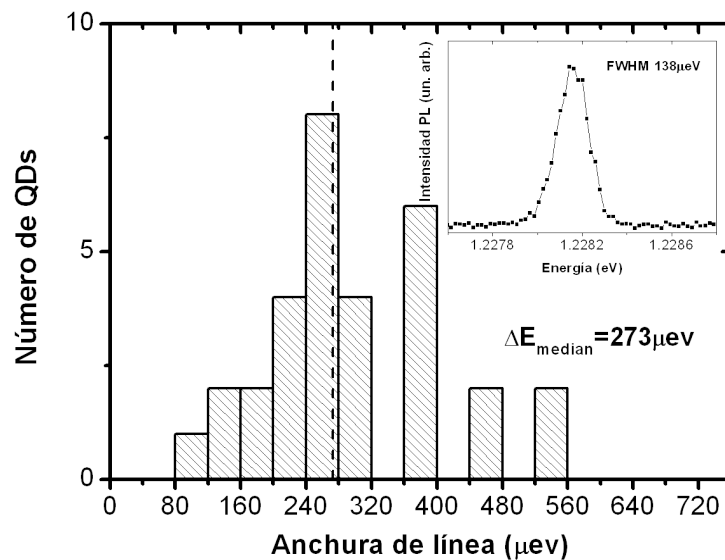


Figura 3.38 Histograma de la anchura espectral de línea medida en 32 SCQDs de InAs. El valor de mediana es  $273\mu eV$  y el valor medio es  $304\mu eV$ . El *inset* muestra un espectro representativo de un SCQD obtenido ( $FWHM 138\mu eV$ ).

Estos resultados representan una mejora respecto a los resultados iniciales presentados en la sección 3.4, con una reducción del valor medio de anchura de línea en un factor  $\sim 3$ . Sin embargo, no se mejora el valor de anchura espectral de línea obtenida en la aproximación desarrollada en la sección 3.6 pese a que se ha doblado la distancia entre las nanoestructuras activas y la intercara de recrecimiento (30nm).

En esta aproximación se ha mantenido la temperatura de la muestra a  $T_s=450^\circ\text{C}$  en todos los procesos previos al crecimiento, de modo que la temperatura máxima a la que ha sido sometida la intercara de recrecimiento en el proceso es  $T_s=450^\circ\text{C}$ . En cambio, en la aproximación desarrollada en la sección anterior 3.6 la intercara de recrecimiento ha sido calentada previamente a una temperatura  $T_s=530^\circ\text{C}$ . Exponer a alta temperatura la superficie del sustrato contribuye a la eliminación de defectos y/o contaminantes en la intercara de recrecimiento de forma efectiva, lo que lleva a reducir los efectos de difusión espectral. Comparando los resultados obtenidos se puede afirmar que para mejorar las propiedades ópticas de nanoestructuras en sustratos grabados incrementar la temperatura a la que se somete la intercara de recrecimiento es más efectivo que incrementar la distancia a la intercara de recrecimiento. Este resultado presenta la temperatura máxima a la que se somete la intercara de recrecimiento como un parámetro clave en la reducción de los efectos de difusión espectral.

K. D. Jöns *et al.* han desarrollado un proceso de fabricación de SCQDs de InAs con propiedades ópticas comparables a las de SAQDs en sustratos grabados mediante litografía EBL. Dentro del proceso de preparación incluyen un paso en el que suben la temperatura hasta  $T_s=570^\circ\text{C}$  durante un breve intervalo, emplean el apilado de nanoestructuras para incrementar hasta 22nm la distancia entre las nanoestructuras activas y la intercara de recrecimiento, y hacen uso de una barrera de AlGaAs situada entre las nanoestructuras activas y la intercara de recrecimiento. Este proceso combina diferentes estrategias de optimización de las propiedades ópticas para alcanzar una muy alta calidad óptica de SCQDs, comparable a SAQDs. La principal limitación de este proceso de fabricación es la falta de control en la estadística de ocupación, con una tasa de ocupación simple de  $\sim 20\%$ . En este sentido, los resultados obtenidos en este trabajo de tesis permiten abordar la fabricación de SCQDs

optimizando simultáneamente la estadística de ocupación y las propiedades ópticas de los SCQDs (sección 3.6). Suprimir el crecimiento de una capa de GaAs previa al crecimiento de la capa semilla de nucleación permite mantener motivos más simétricos, lo que junto con la optimización de los parámetros de crecimiento permite conseguir un alto control para la nucleación simple en los motivos del grabado [21]. Así mismo permite aplicar tratamientos térmicos a la intercara de recrecimiento, que se han demostrado efectivos para la mejora de las propiedades ópticas de SCQDs de InAs [63].

A lo largo de esta sección se ha presentado el crecimiento y caracterización óptica de SCQDs de InAs sobre capas *buffer* de GaAs de 30nm de espesor. El crecimiento mediante ALMBE a una temperatura  $T_S=450^\circ\text{C}$  permite preservar en mayor medida los motivos del grabado del sustrato que el crecimiento continuo MBE a una temperatura  $T_S=510^\circ\text{C}$ . No obstante la fuerte evolución de la geometría del motivo modifica el proceso de nucleación de InAs perdiendo la capacidad de obtener un único SCQD por motivo en un amplio rango de tamaños de motivos de grabado. Se ha obtenido un valor medio de anchura espectral de línea de  $304\mu\text{eV}$ , lo que supone una reducción en un factor  $\sim 3$  respecto a nuestros resultados iniciales (Sección 3.4.2). El proceso desarrollado no proporciona una mejora de las propiedades ópticas de SCQDs obtenidos respecto a los SCQDs obtenidos mediante la aproximación de capa semilla (Sección 3.6.2) pese a doblar la distancia entre las nanoestructuras y la intercara de recrecimiento. Este resultado demuestra que la temperatura máxima a la que se somete la intercara de recrecimiento es un parámetro clave en la optimización de las propiedades ópticas de SCQDs.

### 3.8. Conclusiones y Trabajo futuro

En este capítulo se ha estudiado el crecimiento mediante MBE de SCQDs de InAs en sustratos grabados mediante litografía de oxidación local por AFM. A partir del estudio

y revisión de los diferentes procesos involucrados en el crecimiento de SCQDs se puede concluir:

- Es necesario un ataque químico selectivo ex situ de los óxidos fabricados mediante HF para obtener de manera reproducible patrones de nanoagujeros libres de óxido.
- El tratamiento de desorción del óxido superficial mediante H atómico durante 30 minutos a  $T_S=450^\circ\text{C}$  y el tratamiento térmico de la intercara a  $T_S=530^\circ\text{C}$  prácticamente preserva la geometría de los nanoagujeros fabricados.
- El control de la cinética de crecimiento es esencial para controlar la estadística de ocupación en el crecimiento de SCQDs en sustratos grabados. El crecimiento de nanoestructuras de InAs como semilla de nucleación en la intercara de recrecimiento bajo los parámetros de crecimiento óptimos determinados en el estudio del proceso de nucleación de InAs ( $T_S=510^\circ\text{C}$  y  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ ) permite obtener la nucleación de un único SCQDs por posición del grabado. Se ha obtenido una tasa de ocupación del 91% con una tasa de ocupación simple del 88% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{\text{ox}}=50\text{-}120\text{nm}$ .
- La selectividad de la nucleación y la estadística de ocupación de la capa semilla se preserva en la capa activa cuando el espesor de la capa espaciadora es de 15nm, obteniendo una tasa de ocupación simple del 89% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{\text{ox}}=50\text{-}100\text{nm}$ .
- Se han obtenido SCQDs de InAs localizados a 15nm de la intercara de recrecimiento con un valor medio de anchura espectral de línea de  $156\mu\text{eV}$  y una tasa de ocupación simple del 89% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{\text{ox}}=50\text{-}100\text{nm}$  utilizando la aproximación de capa semilla de nucleación y con un tratamiento térmico de la intercara de recrecimiento a una temperatura  $T_S=530^\circ\text{C}$ . Este resultado supone una reducción en un factor  $\sim 5$  del valor medio de anchura espectral de línea respecto a nuestros resultados iniciales.
- Se han obtenido SCQDs de InAs localizados a 30nm de la intercara de recrecimiento con un valor medio de anchura espectral de línea de  $304\mu\text{eV}$  y una tasa de ocupación del 50%, siendo la tasa de ocupación simple del 29% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{\text{ox}}=50\text{-}100\text{nm}$ , empleando capas

*buffer* de GaAs crecidas mediante ALMBE a una temperatura de  $T_s=450^\circ\text{C}$ . Este resultado supone una reducción en un factor  $\sim 3$  del valor medio de anchura espectral de línea respecto a nuestros resultados iniciales.

- A partir de los resultados obtenidos puede afirmarse que la temperatura máxima a la que se expone la intercara de recrecimiento es un parámetro más determinante en la reducción de los efectos de ensanchamiento espectral de los SCQDs de InAs que la distancia a la intercara de recrecimiento.

La capacidad de abordar simultáneamente la optimización de las propiedades ópticas y la estadística de ocupación en el crecimiento de SCQDs muestra la relevancia del proceso de fabricación de SCQDs de InAs desarrollado en este trabajo.

El proceso de crecimiento desarrollado cuenta con un margen de mejora en relación a la optimización de las propiedades ópticas de los SCQDs de InAs obtenidos. En este sentido, como trabajo futuro, deberían ser estudiados los siguientes aspectos del proceso de fabricación:

- Los procesos de preparación de la intercara de recrecimiento, en particular el uso de ciclos térmicos en la intercara de recrecimiento a mayores temperaturas que las empleadas en este trabajo.
- Incrementar del espesor de la capa espaciadora preservando una alta tasa de ocupación simple. Esto requiere un estudio del crecimiento de InAs en la capa semilla en función de la cantidad depositada de InAs y del tamaño de motivo del grabado.
- La introducción de capas barrera de AlGaAs localizadas entre las nanoestructuras activas y la intercara de recrecimiento.
- Para controlar la energía de emisión de los SCQDs de InAs obtenidos habría que explorar el uso de técnicas de recubrimiento parcial como estrategia para reducir la dispersión y sintonizar la energía de emisión de las nanoestructuras.

### 3.9. Referencias

- [1] P. Michler, *Single Semiconductor Quantum Dots* (Springer Science & Business Media, 2009).
- [2] A. Beveratos, I. Abram, J.-M. Gérard and I. Robert-Philip, Quantum optics with quantum dots, *Eur. Phys. J. D* **68**, 1–14 (2014).
- [3] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale and Y. Yamamoto, Triggered Single Photons from a Quantum Dot, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1502–1505 (2001).
- [4] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie and M. Pepper, Electrically Driven Single-Photon Source, *Science* **295**, 102–105 (2002).
- [5] G.-C. Shan, Z.-Q. Yin, C. H. Shek and W. Huang, Single photon sources with single semiconductor quantum dots, *Front. Phys.* **9**, 170–193 (2013).
- [6] T. Sünner, C. Schneider, M. Strauß, A. Huggenberger, D. Wiener, S. Höfling, M. Kamp and A. Forchel, Scalable fabrication of optical resonators with embedded site-controlled quantum dots, *Opt. Lett.* **33**, 1759–1761 (2008).
- [7] O. G. Schmidt, *Lateral Alignment of Epitaxial Quantum Dots* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [8] P. Atkinson, O. G. Schmidt, S. P. Bremner and D. A. Ritchie, Formation and ordering of epitaxial quantum dots, *Comptes Rendus Phys.* **9**, 788–803 (2008).
- [9] D. E. Jesson, S. J. Pennycook, J.-M. Baribeau and D. C. Houghton, Direct imaging of surface cusp evolution during strained-layer epitaxy and implications for strain relaxation, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1744–1747 (1993).
- [10] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen and N. P. Kobayashi, Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100), *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2542–2545 (1995).
- [11] B. Yang, F. Liu and M. G. Lagally, Local Strain-Mediated Chemical Potential Control of Quantum Dot Self-Organization in Heteroepitaxy, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 025502 (2004).
- [12] W. W. Mullins, Theory of Thermal Grooving, *J. Appl. Phys.* **28**, 333–339 (1957).
- [13] D. J. Srolovitz, On the stability of surfaces of stressed solids, *Acta Metall.* **37**, 621–625 (1989).
- [14] H. Heidemeyer, U. Denker, C. Müller and O. G. Schmidt, Morphology Response to Strain Field Interferences in Stacks of Highly Ordered Quantum Dot Arrays, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 196103 (2003).
- [15] P. Alonso-González, L. González, D. Fuster, J. Martín-Sánchez and Y. González, Surface Localization of Buried III–V Semiconductor Nanostructures, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 873 (2009).
- [16] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. García and P. M. Petroff, Nanometer-Scale Resolution of Strain and Interdiffusion in Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1694–1697 (2000).
- [17] Y. Nakamura, O. G. Schmidt, N. Y. Jin-Phillipp, S. Kiravittaya, C. Müller, K. Eberl, H. Gräbeldinger and H. Schweizer, Vertical alignment of laterally ordered InAs and InGaAs quantum dot arrays on patterned (0 0 1) GaAs substrates, *J. Cryst. Growth* **242**, 339–344 (2002).
- [18] S. Kiravittaya, H. Heidemeyer and O. G. Schmidt, Growth of three-dimensional quantum dot crystals on patterned GaAs (001) substrates, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **23**, 253–259 (2004).
- [19] P. Alonso-González, L. González, J. Martín-Sánchez, Y. González, D. Fuster, D. L. Sales, D. Hernández-Maldonado, M. Herrera and S. I. Molina, Growth of Low-Density Vertical Quantum Dot Molecules with Control in Energy Emission, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1913 (2010).

- [20] A. Huggenberger, S. Heckelmann, C. Schneider, S. Höfling, S. Reitzenstein, L. Worschech, M. Kamp and A. Forchel, Narrow spectral linewidth from single site-controlled In(Ga)As quantum dots with high uniformity, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 131104 (2011).
- [21] J. Herranz, L. González, L. Wewior, B. Alén, D. Fuster and Y. González, Study of Growth Parameters for Single InAs QD Formation on GaAs(001) Patterned Substrates by Local Oxidation Lithography, *Cryst. Growth Des.* **15**, 666–672 (2014).
- [22] B. D. Gerardot, G. Subramanian, S. Minvielle, H. Lee, J. A. Johnson, W. V. Schoenfeld, D. Pine, J. S. Speck and P. M. Petroff, Self-assembling quantum dot lattices through nucleation site engineering, *J. Cryst. Growth* **236**, 647–654 (2002).
- [23] S. Kiravittaya, A. Rastelli and O. G. Schmidt, Self-assembled InAs quantum dots on patterned GaAs(001) substrates: Formation and shape evolution, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243112 (2005).
- [24] Y. Horikoshi, Surface processes in migration-enhanced epitaxy of III–V compound semiconductors, *Appl. Surf. Sci.* **65–66**, 560–568 (1993).
- [25] X. Q. Shen and T. Nishinaga, Inter-surface diffusion of In on (111)A-(001) InAs nonplanar substrates in molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* **146**, 374–378 (1995).
- [26] X.-Q. Shen, D. Kishimoto and T. Nishinaga, Arsenic Pressure Dependence of Surface Diffusion of Ga on Nonplanar GaAs Substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 11 (1994).
- [27] A. Yamashiki and T. Nishinaga, Arsenic pressure dependence of incorporation diffusion length on (001) and (110) surfaces and inter-surface diffusion in MBE of GaAs, *J. Cryst. Growth* **198–199, Part 2**, 1125–1129 (1999).
- [28] J. Martín-Sánchez, P. Alonso-González, J. Herranz, Y. González and L. González, Site-controlled lateral arrangements of InAs quantum dots grown on GaAs(001) patterned substrates by atomic force microscopy local oxidation nanolithography, *Nanotechnology* **20**, 125302 (2009).
- [29] Y. Nakamura, N. Ikeda, S. Ohkouchi, Y. Sugimoto, H. Nakamura and K. Asakawa, Regular array of InGaAs quantum dots with 100-nm-periodicity formed on patterned GaAs substrates, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **21**, 551–554 (2004).
- [30] P. Atkinson, S. Kiravittaya, M. Benyoucef, A. Rastelli and O. G. Schmidt, Site-controlled growth and luminescence of InAs quantum dots using in situ Ga-assisted deoxidation of patterned substrates, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 101908 (2008).
- [31] H. Lan and Y. Ding, Ordering, positioning and uniformity of quantum dot arrays, *Nano Today* **7**, 94–123 (2012).
- [32] J. Liang, H. Luo, R. Beresford and J. Xu, A growth pathway for highly ordered quantum dot arrays, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5974–5976 (2004).
- [33] P. Alonso-González, M. S. Martín-González, J. Martín-Sánchez, Y. González and L. González, Ordered InAs QDs using prepatterned substrates by monolithically integrated porous alumina, *J. Cryst. Growth* **294**, 168–173 (2006).
- [34] M. Mehta, D. Reuter, A. Melnikov, A. D. Wieck and A. Remhof, Focused ion beam implantation induced site-selective growth of InAs quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123108 (2007).
- [35] J. Y. Lee, M. J. Noordhoek, P. Smereka, H. McKay and J. M. Millunchick, Filling of hole arrays with InAs quantum dots, *Nanotechnology* **20**, 285305 (2009).
- [36] A. J. Martin, T. W. Saucer, G. V. Rodriguez, V. Sih and J. M. Millunchick, Lateral patterning of multilayer InAs/GaAs(001) quantum dot structures by in vacuo focused ion beam, *Nanotechnology* **23**, 135401 (2012).
- [37] J.-E. Lee, T. W. Saucer, A. J. Martin, D. Tien, J. M. Millunchick and V. Sih, Ground-state exciton emission of InAs quantum dots produced by focused-ion-beam-directed nucleation, *J. Lumin.* **133**, 117–120 (2013).



- [38] J. Lee, T. W. Saucer, A. J. Martin, D. Tien, J. M. Millunchick and V. Sih, Photoluminescence Imaging of Focused Ion Beam Induced Individual Quantum Dots, *Nano Lett.* **11**, 1040–1043 (2011).
- [39] J. Tommila, A. Tukiainen, J. Viheriälä, A. Schramm, T. Hakkarainen, A. Aho, P. Stenberg, M. Dumitrescu and M. Guina, Nanoimprint lithography patterned GaAs templates for site-controlled InAs quantum dots, *J. Cryst. Growth* **323**, 183–186 (2011).
- [40] T. V. Hakkarainen, J. Tommila, A. Schramm, A. Tukiainen, R. Ahorinta, M. Dumitrescu and M. Guina, Structural characterization of InAs quantum dot chains grown by molecular beam epitaxy on nanoimprint lithography patterned GaAs(100), *Nanotechnology* **22**, 295604 (2011).
- [41] A. Schramm, J. Tommila, C. Strelow, T. V. Hakkarainen, A. Tukiainen, M. Dumitrescu, A. Mews, T. Kipp and M. Guina, Large array of single, site-controlled InAs quantum dots fabricated by UV-nanoimprint lithography and molecular beam epitaxy, *Nanotechnology* **23**, 175701 (2012).
- [42] J. Tommila, A. Schramm, T. V. Hakkarainen, M. Dumitrescu and M. Guina, Size-dependent properties of single InAs quantum dots grown in nanoimprint lithography patterned GaAs pits, *Nanotechnology* **24**, 235204 (2013).
- [43] C. Schneider, A. Huggenberger, T. Sünner, T. Heindel, M. Strauß, S. Göpfert, P. Weinmann, S. Reitzenstein, ... A. Forchel, Single site-controlled In(Ga)As/GaAs quantum dots: growth, properties and device integration, *Nanotechnology* **20**, 434012 (2009).
- [44] C. Schneider, A. Huggenberger, M. Gschrey, P. Gold, S. Rodt, A. Forchel, S. Reitzenstein, S. Höfling and M. Kamp, In(Ga)As/GaAs site-controlled quantum dots with tailored morphology and high optical quality, *Phys. Status Solidi A* **209**, 2379–2386 (2012).
- [45] F. Albert, S. Stobbe, C. Schneider, T. Heindel, S. Reitzenstein, S. Höfling, P. Lodahl, L. Worschech and A. Forchel, Quantum efficiency and oscillator strength of site-controlled InAs quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 151102 (2010).
- [46] C. Schneider, M. Strauß, T. Sünner, A. Huggenberger, D. Wiener, S. Reitzenstein, M. Kamp, S. Höfling and A. Forchel, Lithographic alignment to site-controlled quantum dots for device integration, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 183101 (2008).
- [47] K. D. Jöns, P. Atkinson, M. Müller, M. Heldmaier, S. M. Ulrich, O. G. Schmidt and P. Michler, Triggered Indistinguishable Single Photons with Narrow Line Widths from Site-Controlled Quantum Dots, *Nano Lett.* **13**, 126–130 (2013).
- [48] J. Skiba-Szymanska, A. Jamil, I. Farrer, M. B. Ward, C. A. Nicoll, D. J. P. Ellis, J. P. Griffiths, D. Anderson, ... A. J. Shields, Narrow emission linewidths of positioned InAs quantum dots grown on pre-patterned GaAs(100) substrates, *Nanotechnology* **22**, 065302 (2011).
- [49] A. Jamil, J. Skiba-Szymanska, S. Kalliakos, A. Schwagmann, M. B. Ward, Y. Brody, D. J. P. Ellis, I. Farrer, ... A. J. Shields, On-chip generation and guiding of quantum light from a site-controlled quantum dot, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 101108 (2014).
- [50] M. K. Yakes, L. Yang, A. S. Bracker, T. M. Sweeney, P. G. Brereton, M. Kim, C. S. Kim, P. M. Vora, ... D. Gammon, Leveraging Crystal Anisotropy for Deterministic Growth of InAs Quantum Dots with Narrow Optical Linewidths, *Nano Lett.* **13**, 4870–4875 (2013).
- [51] M. H. Baier, S. Watanabe, E. Pelucchi and E. Kapon, High uniformity of site-controlled pyramidal quantum dots grown on prepatterned substrates, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1943–1945 (2004).
- [52] M. Felici, P. Gallo, A. Mohan, B. Dwir, A. Rudra and E. Kapon, Site-Controlled InGaAs Quantum Dots with Tunable Emission Energy, *Small* **5**, 938–943 (2009).
- [53] A. Mohan, P. Gallo, M. Felici, B. Dwir, A. Rudra, J. Faist and E. Kapon, Record-Low Inhomogeneous Broadening of Site-Controlled Quantum Dots for Nanophotonics, *Small* **6**, 1268–1272 (2010).

- [54] E. Pelucchi, S. Watanabe, K. Leifer, Q. Zhu, B. Dwir, P. De Los Rios and E. Kapon, Mechanisms of Quantum Dot Energy Engineering by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy on Patterned Nonplanar Substrates, *Nano Lett.* **7**, 1282–1285 (2007).
- [55] L. O. Mereni, V. Dimastrodonato, R. J. Young and E. Pelucchi, A site-controlled quantum dot system offering both high uniformity and spectral purity, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 223121 (2009).
- [56] J. S. Kim, M. Kawabe and N. Koguchi, Ordering of high-quality InAs quantum dots on defect-free nanoholes, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072107 (2006).
- [57] H. Z. Song, Y. Nakata, Y. Okada, T. Miyazawa, T. Ohshima, M. Takatsu, M. Kawabe and N. Yokoyama, Growth process of quantum dots precisely controlled by an AFM-assisted technique, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **21**, 625–630 (2004).
- [58] H. Z. Song, T. Usuki, S. Hirose, K. Takemoto, Y. Nakata, N. Yokoyama and Y. Sakuma, Site-controlled photoluminescence at telecommunication wavelength from InAs/InP quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 113118 (2005).
- [59] K. M. Cha, I. Horiuchi, K. Shibata and K. Hirakawa, Size-Limiting Effect of Site-Controlled InAs Quantum Dots Grown at High Temperatures by Molecular Beam Epitaxy, *Appl. Phys. Express* **5**, 085501 (2012).
- [60] K. M. Cha, K. Shibata and K. Hirakawa, Single electron transport through site-controlled InAs quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 223115 (2012).
- [61] J. Martín Sánchez, Crecimiento selectivo de InAs sobre substratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local por AFM (Universidad Autónoma de Madrid, 2009).
- [62] J. Martín-Sánchez, G. Muñoz-Matutano, J. Herranz, J. Canet-Ferrer, B. Alén, Y. González, P. Alonso-González, D. Fuster, ... F. Briones, Single Photon Emission from Site-Controlled InAs Quantum Dots Grown on GaAs(001) Patterned Substrates, *ACS Nano* **3**, 1513–1517 (2009).
- [63] J. Herranz, L. Wewior, B. Alén, D. Fuster, L. González and Y. González, Role of re-growth interface preparation process for spectral line-width reduction of single InAs site-controlled quantum dots, *Nanotechnology* **26**, 195301 (2015).
- [64] J. Martín-Sánchez, Y. González, P. Alonso-González and L. González, Improvement of InAs quantum dots optical properties in close proximity to GaAs(0 0 1) substrate surface, *J. Cryst. Growth* **310**, 4676–4680 (2008).
- [65] C. D. Thurmond, G. P. Schwartz, G. W. Kammlott and B. Schwartz, GaAs Oxidation and the Ga-As-O Equilibrium Phase Diagram, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1366–1371 (1980).
- [66] H.-H. Wang, C.-J. Huang, Y.-H. Wang and M.-P. Houn, Liquid Phase Chemical-Enhanced Oxidation for GaAs Operated Near Room Temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L67 (1998).
- [67] Y. Okada, Y. Iuchi, M. Kawabe and J. S. H. Jr, Basic properties of GaAs oxide generated by scanning probe microscope tip-induced nano-oxidation process, *J. Appl. Phys.* **88**, 1136–1140 (2000).
- [68] A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. López-López, E. López-Luna and I. Hernández-Calderón, GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum, *Thin Solid Films* **373**, 159–163 (2000).
- [69] G. W. Smith, A. J. Pidduck, C. R. Whitehouse, J. L. Glasper, A. M. Keir and C. Pickering, Surface topography changes during the growth of GaAs by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3282–3284 (1991).
- [70] A. F. Pun, X. Wang, S. M. Durbin and J. P. Zheng, Reduction of thermal oxide desorption etching on gallium arsenide, *Thin Solid Films* **515**, 4419–4422 (2007).
- [71] Y. Ide and M. Yamada, Role of Ga<sub>2</sub>O in the removal of GaAs surface oxides induced by atomic hydrogen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1858–1863 (1994).

- [72] R. Togashi, K. Nomura, C. Eguchi, T. Fukizawa, K. Goto, Q. T. Thieu, H. Murakami, Y. Kumagai, ... A. Koukitu, Thermal stability of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in mixed flows of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 041102 (2015).
- [73] K. Tone, M. Yamada, Y. Ide and Y. Katayama, Characterization of Oxidized GaAs (001) Surfaces Using Temperature Programed Desorption and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L721 (1992).
- [74] M. Yamada and Y. Ide, Anomalous behaviors observed in the isothermal desorption of GaAs surface oxides, *Surf. Sci.* **339**, L914–L918 (1995).
- [75] Y. Asaoka, Desorption process of GaAs surface native oxide controlled by direct Ga-beam irradiation, *J. Cryst. Growth* **251**, 40–45 (2003).
- [76] J. H. Lee, Z. M. Wang and G. J. Salamo, Survival of atomic monolayer steps during oxide desorption on GaAs (100), *J. Appl. Phys.* **100**, 114330 (2006).
- [77] P. Atkinson and O. G. Schmidt, Gallium-assisted deoxidation of patterned substrates for site-controlled growth of InAs quantum dots, *J. Cryst. Growth* **311**, 1815–1818 (2009).
- [78] T. Sugaya and M. Kawabe, Low-Temperature Cleaning of GaAs Substrate by Atomic Hydrogen Irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L402–L404 (1991).
- [79] G. R. Bell, N. S. Kaijaks, R. J. Dixon and C. F. McConville, Atomic hydrogen cleaning of polar III–V semiconductor surfaces, *Surf. Sci.* **401**, 125–137 (1998).
- [80] F. Briones, L. González and A. Ruiz, Atomic layer molecular beam epitaxy (Almbe) of III–V compounds: Growth modes and applications, *Appl. Phys. A* **49**, 729–737 (1989).
- [81] D. Granados and J. M. García, In(Ga)As self-assembled quantum ring formation by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2401–2403 (2003).
- [82] T. Nishinaga, X. Q. Shen and D. Kishimoto, Surface diffusion length of cation incorporation studied by microprobe-RHEED/SEM MBE, *J. Cryst. Growth* **163**, 60–66 (1996).
- [83] S. Kohmoto, H. Nakamura, T. Ishikawa, S. Nishikawa, T. Nishimura and K. Asakawa, Site-controlled self-organization of InAs quantum dots, *Mater. Sci. Eng. B* **88**, 292–297 (2002).
- [84] M. Helfrich, B. Terhalle, Y. Ekinici and D. M. Schaadt, Controlling structural properties of positioned quantum dots, *J. Cryst. Growth* **371**, 39–44 (2013).
- [85] C. F. Wang, A. Badolato, I. Wilson-Rae, P. M. Petroff, E. Hu, J. Urayama and A. Imamoğlu, Optical properties of single InAs quantum dots in close proximity to surfaces, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3423–3425 (2004).
- [86] J. Gomis-Bresco, G. Muñoz-Matutano, J. Martínez-Pastor, B. Alén, L. Seravalli, P. Frigeri, G. Trevisi and S. Franchi, Random population model to explain the recombination dynamics in single InAs/GaAs quantum dots under selective optical pumping, *New J. Phys.* **13**, 023022 (2011).
- [87] M. Feucker, R. Seguin, S. Rodt, A. Hoffmann and D. Bimberg, Decay dynamics of neutral and charged excitonic complexes in single InAs/GaAs quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063116 (2008).
- [88] A. Auffèves, D. Gerace, J.-M. Gérard, M. F. Santos, L. C. Andreani and J.-P. Poizat, Controlling the dynamics of a coupled atom-cavity system by pure dephasing, *Phys. Rev. B* **81**, 245419 (2010).
- [89] M. Bayer and A. Forchel, Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in In<sub>0.60</sub>Ga<sub>0.40</sub>As/GaAs self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B* **65**, 041308 (2002).
- [90] M. Abbarchi, F. Troiani, C. Mastrandrea, G. Goldoni, T. Kuroda, T. Mano, K. Sakoda, N. Koguchi, ... M. Gurioli, Spectral diffusion and line broadening in single self-assembled GaAs/AlGaAs quantum dot photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 162101 (2008).
- [91] A. Zrenner, A close look on single quantum dots, *J. Chem. Phys.* **112**, 7790–7798 (2000).

- [92] K. M. Cha, K. Shibata, I. Horiuchi, M. Kamiko, R. Yamamoto and K. Hirakawa, Chemical composition and thermal stability of GaAs oxides grown by AFM anodic oxidation for site-controlled growth of InAs quantum dots, in *AIP Conf. Proc.* **1399**, (AIP Publishing, 2011).
- [93] K. M. Cha, K. Shibata, M. Kamiko, R. Yamamoto and K. Hirakawa, Chemical Composition and Thermal Stability of Atomic Force Microscope-Assisted Anodic Oxides as Nanomasks for Molecular Beam Epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 120205 (2011).
- [94] D. Gräf, M. Grundner, D. Lüdecke and R. Schulz, Reaction of hydrofluoric acid and water with the GaAs(100) surface, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 1955–1960 (1990).
- [95] S. Adachi and D. Kikuchi, Chemical Etching Characteristics of GaAs(100) Surfaces in Aqueous HF Solutions, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4618–4624 (2000).
- [96] A. Ohtake and M. Ozeki, In situ observation of surface processes in InAs/GaAs(001) heteroepitaxy: The role of As on the growth mode, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 431–433 (2001).
- [97] F. Patella, F. Arciprete, M. Fanfoni, A. Balzarotti and E. Placidi, Apparent critical thickness versus temperature for InAs quantum dot growth on GaAs(001), *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161903 (2006).
- [98] C. Heyn, Stability of InAs quantum dots, *Phys. Rev. B* **66**, 075307 (2002).
- [99] C. Heyn, D. Endler, K. Zhang and W. Hansen, Formation and dissolution of InAs quantum dots on GaAs, *J. Cryst. Growth* **210**, 421–428 (2000).
- [100] E. Zallo, P. Atkinson, A. Rastelli and O. G. Schmidt, Controlling the formation of quantum dot pairs using nanohole templates, *J. Cryst. Growth* **338**, 232–238 (2012).
- [101] R. Heitz, F. Guffarth, K. Pötschke, A. Schliwa, D. Bimberg, N. D. Zakharov and P. Werner, Shell-like formation of self-organized InAs/GaAs quantum dots, *Phys. Rev. B* **71**, 045325 (2005).
- [102] J. M. García, T. Mankad, P. O. Holtz, P. J. Wellman and P. M. Petroff, Electronic states tuning of InAs self-assembled quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3172–3174 (1998).
- [103] L. Wang, A. Rastelli and O. G. Schmidt, Structural and optical properties of In(Ga)As/GaAs quantum dots treated by partial capping and annealing, *J. Appl. Phys.* **100**, 064313 (2006).
- [104] M. Grundmann and D. Bimberg, Theory of random population for quantum dots, *Phys. Rev. B* **55**, 9740–9745 (1997).
- [105] S. Rodt, A. Schliwa, K. Pötschke, F. Guffarth and D. Bimberg, Correlation of structural and few-particle properties of self-organized InAs/GaAs quantum dots, *Phys. Rev. B* **71**, 155325 (2005).
- [106] R. Seguin, A. Schliwa, S. Rodt, K. Pötschke, U. W. Pohl and D. Bimberg, Size-Dependent Fine-Structure Splitting in Self-Organized InAs/GaAs Quantum Dots, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257402 (2005).
- [107] R. Singh and G. Bester, Lower Bound for the Excitonic Fine Structure Splitting in Self-Assembled Quantum Dots, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 196803 (2010).
- [108] R. J. Young, R. M. Stevenson, A. J. Shields, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, K. M. Groom, A. I. Tartakovskii and M. S. Skolnick, Inversion of exciton level splitting in quantum dots, *Phys. Rev. B* **72**, 113305 (2005).
- [109] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie and A. J. Shields, A semiconductor source of triggered entangled photon pairs, *Nature* **439**, 179–182 (2006).

# Capítulo 4. Integración de puntos cuánticos de InAs con control en su lugar de formación en microcavidades ópticas de cristal fotónico

---

4.1. Introducción: microcavidades ópticas de cristal fotónico y puntos cuánticos	162
4.1.1. Acoplamiento QD-modo fotónico	165
4.1.2. Fabricación de sistemas acoplados QD-modo fotónico	168
4.2. Integración de SCQDs de InAs en microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional mediante recrecimiento epitaxial	171
4.2.1. Preparación y limpieza de microcavidades ópticas	173
4.2.2. Recrecimiento de microcavidades ópticas	176
4.2.2.1. Nucleación selectiva de InAs	180
4.2.2.2. Evolución de la forma de los agujeros del cristal fotónico bidimensional durante el recrecimiento epitaxial	181
4.2.2.3. Caracterización óptica	186
4.2.3. Efecto de la evolución de la forma de los agujeros de cristal fotónico en las propiedades de confinamiento óptico de las microcavidades	189
4.3. Conclusiones y Trabajo Futuro	197
4.4. Referencias	200

---

En este capítulo se presentan los resultados experimentales relativos a la integración de puntos cuánticos con control en posición (SCQDs) de InAs en microcavidades ópticas. Se ha desarrollado una aproximación original para la integración de SCQDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico bidimensional mediante técnicas de recrecimiento epitaxial, empleando la litografía de oxidación local AFM para controlar el lugar de formación de un QD de InAs sobre microcavidades fotónicas previamente fabricadas. El objetivo es conseguir de manera determinista el acoplamiento entre la emisión del QD y el modo fotónico de la microcavidad, es decir,

la nucleación de un QD en la posición de máxima intensidad de campo eléctrico asociado al modo fotónico de la microcavidad.

Esta estrategia de fabricación ha sido desarrollada conjuntamente durante el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral y el trabajo de tesis doctoral del Dr. Iván Prieto [1] donde se desarrollaron los aspectos relativos al diseño, fabricación y caracterización de la estructura modal de las microcavidades de cristal fotónico bidimensional empleadas, así como su estudio mediante simulaciones. En este trabajo se desarrollan los aspectos relativos al crecimiento epitaxial, nucleación de nanoestructuras de InAs con control en su lugar de formación y su caracterización óptica, así como la caracterización por AFM de las estructuras estudiadas.

#### **4.1. Introducción: microcavidades ópticas de cristal fotónico y puntos cuánticos**

Los puntos cuánticos (QDs) de InAs integrados en microcavidades ópticas de alta calidad han atraído un gran interés en el campo de la información cuántica [2,3], tanto para la implementación de qubits [4] como para la generación de estados no clásicos de luz [5]. La integración de nanoestructuras en microcavidades ópticas de alto factor de calidad permite estudiar el acoplamiento luz-materia en dispositivos de estado sólido [6] y desarrollar fuentes de luz no clásicas y dispositivos láser muy eficientes [7,8].

Frente a otro tipo de microcavidades ópticas, como microdiscos o micropostes [9], en este trabajo se han empleado microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional. Un cristal fotónico es una estructura periódica en índice de refracción que permite el control de la propagación de la luz [10,11]. De forma análoga a cómo la periodicidad cristalina da lugar a la estructura de bandas electrónica que define los estados permitidos de los portadores (electrones y huecos) en un material sólido, la periodicidad del índice de refracción en distancias comparables a la longitud de onda de la luz da lugar a una estructura de bandas fotónica que define los estados permitidos (momento y frecuencia) de propagación de la luz. En la estructura de

bandas puede existir una banda fotónica prohibida (*bandgap* fotónico), en la que no existirán estados permitidos de propagación de luz.

El diseño de cristal fotónico bidimensional empleado en este trabajo de tesis consiste en una red hexagonal de agujeros de aire cilíndricos perforados en una lámina de material semiconductor (GaAs), como la que se presenta en la Figura 4.1.a. En la Figura 4.1.b. se presenta la estructura de bandas fotónica de esta red, mostrando la existencia de un *bandgap* fotónico completo (banda naranja).

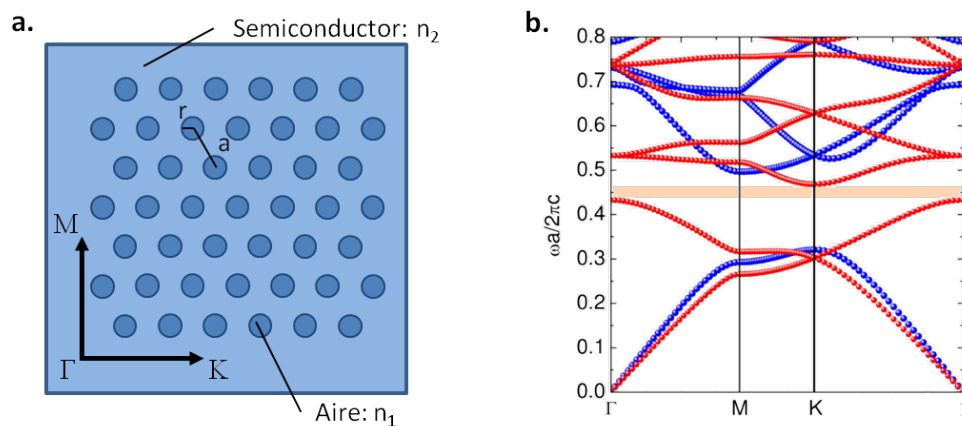


Figura 4.1 Esquema de la red de cilindros de aire (índice de refracción  $n_1$ ) en una matriz de material semiconductor (índice refracción  $n_2$ ) del cristal fotónico bidimensional (a) y estructura de bandas fotónica de la red (b), tomada de la memoria de tesis doctoral del Dr. Luis Javier Martínez [12].  $a$  es el parámetro de red de la estructura y  $r$  el radio de los cilindros de aire. En la estructura de bandas presentada  $r=0.45a$ .

La introducción de un defecto en la estructura periódica del cristal fotónico da lugar a la aparición de estados permitidos, o modos de defecto, en determinadas frecuencias en la banda prohibida. La luz acoplada a estos modos fotónicos de defecto no puede propagarse en el cristal fotónico y queda confinada en la región del defecto. Esto permite la fabricación de microcavidades ópticas introduciendo defectos adecuadamente diseñados en la red periódica del cristal fotónico. Las microcavidades ópticas empleadas en este trabajo se fabrican suprimiendo cilindros de aire de la red hexagonal de un cristal fotónico bidimensional fabricado en una membrana de GaAs. En este capítulo se han empleado diferentes diseños de microcavidad que se presentan en la Figura 4.2. Se han empleado microcavidades tipo H1 (4.2.a, 4.2.d), que consisten en suprimir un único cilindro de la red del cristal fotónico, cavidades tipo L3

(4.2.b, 4.2.e), que consisten en suprimir tres cilindros de la red del cristal fotónico en la dirección  $\Gamma K$ , y cavidades tipo L7 (4.2.c, 4.2.f), que consisten en suprimir siete cilindros en la dirección  $\Gamma K$ . Todas las microcavidades cuentan con un letrero para su identificación en las diferentes etapas de fabricación y caracterización.

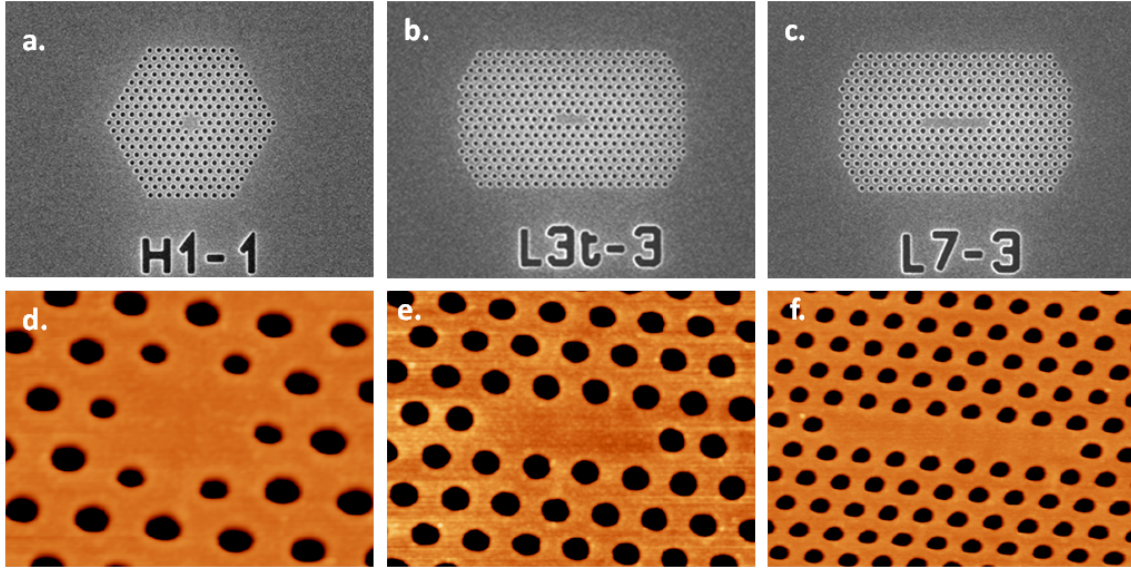


Figura 4.2 Imágenes SEM (a-c) y AFM (d-f) de los diferentes tipos de microcavidad empleados en la estrategia de integración abordada: H1 (a, d), L3 (b, e) y L7 (c, f).

Para la caracterización de un modo fotónico de una microcavidad se emplean dos parámetros: el factor de calidad  $Q$  y el volumen modal  $V_{eff}$  [12]. El factor de calidad es una medida del confinamiento temporal de la microcavidad. Es un parámetro adimensional que se calcula como:

$$Q = \Delta\omega/\omega$$

donde  $\omega$  es la frecuencia del modo y  $\Delta\omega$  es la anchura a mitad de altura del modo. El volumen modal  $V_{eff}$  es una medida del confinamiento espacial de la microcavidad y se calcula como:

$$V_{eff} = \frac{\int_V \epsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3r}{\epsilon_M |\vec{E}_M|^2}$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico asociado al modo fotónico y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica.  $\vec{E}_M$  y  $\epsilon_M$  son los valores de campo eléctrico y constante dieléctrica en la posición de máxima densidad de energía electromagnética  $\frac{1}{2}\epsilon |\vec{E}(\vec{r})|^2$  del modo.



Ambos parámetros son determinantes en la interacción de un QD con un modo fotónico de una microcavidad en experimentos de electrodinámica cuántica en cavidad (cQED, *cavity quantum electrodynamics*) en dispositivos de estado sólido [2]. En estos experimentos es necesario un alto factor de calidad y un pequeño volumen modal. Las microcavidades de cristal fotónico bidimensional, como las empleadas en este trabajo, proporcionan tanto altos factores de calidad como pequeños volúmenes modales (en el rango de  $(\lambda/n)^3$  [13]), por lo que son candidatos óptimos para desarrollar dispositivos optoelectrónicos avanzados que exploten el acoplamiento luz-materia [1].

#### 4.1.1. Acoplamiento QD-modo fotónico

En esta sección vamos a considerar la interacción de un QD con el modo fotónico fundamental de una microcavidad óptica [14]. En la Figura 4.3 se presenta esquemáticamente el sistema constituido por un único QD situado en una microcavidad de cristal fotónico bidimensional. El QD se localiza en  $\vec{r}_{QD}$  y tiene una transición excitónica con una frecuencia  $\omega_{QD}$ . El modo fundamental de microcavidad en la frecuencia  $\omega_{cav}$  tiene un factor de calidad  $Q$ . La densidad de energía del campo eléctrico del modo fundamental es  $\frac{1}{2}\epsilon|\vec{E}(\vec{r})|^2$  y alcanza su valor máximo en una posición  $\vec{r}_M$ .

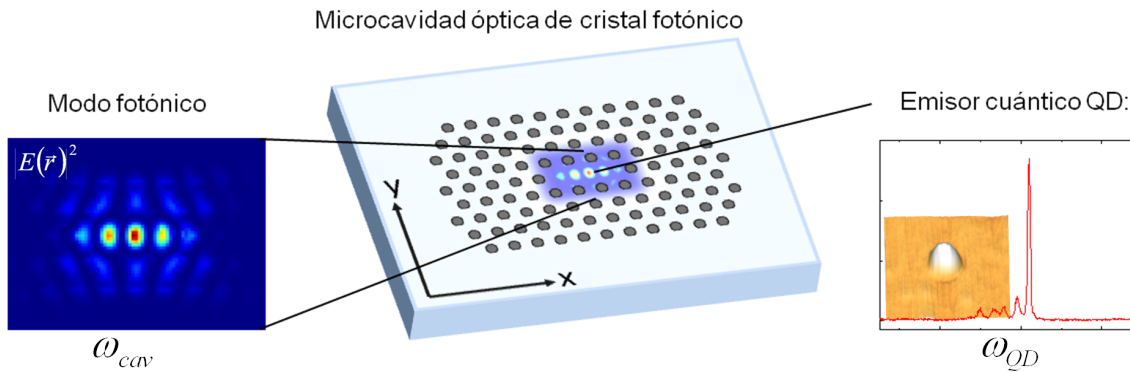


Figura 4.3 Representación esquemática del sistema constituido por un único QD integrado en una microcavidad de cristal fotónico bidimensional. El modo fotónico ( $\omega_{cav}$ ) se representa mediante la distribución del campo eléctrico del modo fotónico fundamental  $|\vec{E}(\vec{r})|^2$ . El QD ( $\omega_{QD}$ ) se representa mediante su espectro de emisión.

Consideremos que la nanoestructura se encuentra en resonancia con el modo fotónico:  $\omega_{QD} = \omega_{cav} = \omega$ . La fuerza de acoplamiento entre el QD y el campo electromagnético del modo fotónico está dada por el factor:

$$g(\vec{r}) = g_0 \psi(\vec{r}) \cos(\xi)$$

$$g_0 = \frac{\mu}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2 \epsilon_M V_{eff}}} \quad \psi(\vec{r}) = \frac{E(\vec{r})}{|E(\vec{r}_M)|} \quad \cos(\xi) = \frac{\vec{\mu} \cdot \hat{e}}{|\vec{\mu}|}$$

En estas expresiones  $\hbar$  es la constante de Plank,  $\omega$  es la frecuencia del modo fundamental de la microcavidad en resonancia con la transición excitónica del QD,  $\vec{\mu}$  es el momento dipolar del QD y  $V_{eff}$  es el volumen modal de la microcavidad.  $\hat{e}$  es un vector unitario que denota la orientación del campo eléctrico. Así, el factor de acoplamiento alcanza el valor máximo cuando el QD está en la posición donde la densidad de energía del campo eléctrico es máxima ( $\vec{r}_M$ ) y su momento dipolar es paralelo al campo eléctrico.

Las pérdidas en el sistema pueden describirse en términos de dos tasas de decaimiento:  $\kappa$  y  $\gamma$ .  $\kappa$  es la tasa de decaimiento del modo fotónico de la cavidad. ( $\kappa = \omega/2Q$ , donde  $Q$  es el factor de calidad del modo fotónico).  $\gamma$  es la tasa de decaimiento del dipolo, que incluye el decaimiento radiativo del dipolo del QD a modos distintos del modo de la microcavidad y por vías no radiativas. Para la fabricación dispositivos en los que se produce el acoplamiento entre una nanoestructura y el modo fundamental de una microcavidad es deseable maximizar el factor de calidad  $Q$  (por medio de la optimización del diseño de microcavidades y de los procesos de fabricación) para minimizar  $\kappa$  y emplear nanoestructuras de alta calidad óptica para minimizar  $\gamma$ . Así mismo es deseable contar con la capacidad para situar con precisión las nanoestructuras activas en el punto donde la intensidad del campo eléctrico del modo fotónico es máxima.

Se pueden distinguir dos regímenes de acoplamiento entre el QD y el modo fotónico de la microcavidad [14]:

$|g| < \kappa, \gamma$  Acoplamiento débil

$|g| > \kappa, \gamma$  Acoplamiento fuerte

En el régimen de acoplamiento débil ( $|g| < \kappa, \gamma$ ) la dinámica del sistema está dominada por el decaimiento irreversible del dipolo del QD. La tasa de emisión  $\Gamma$  del QD en la microcavidad es:

$$\Gamma = \frac{4Q}{\omega} |g(\vec{r})|^2$$

En el caso de un acoplamiento perfecto puede expresarse:

$$\Gamma = F_P \cdot \Gamma_0$$

$$\Gamma_0 = \frac{\omega^3 \mu^2}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \quad F_P = \frac{3\lambda^3}{4\pi^2 n^3} \frac{Q}{V_{eff}}$$

En esta expresión  $\Gamma_0$  es la tasa de emisión natural del QD en espacio libre y  $F_P$  es el llamado factor de Purcell [15] que cuantifica el incremento de la tasa de emisión respecto a la tasa de emisión en el espacio libre por encontrarse el QD dentro de una cavidad óptica y depende únicamente de parámetros de la cavidad óptica. En el caso de que no exista un acoplamiento perfecto la siguiente expresión cuantifica el incremento de la tasa de emisión del QD dentro de la cavidad respecto a la tasa de emisión en el espacio libre:

$$F = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = F_P \left( \frac{\vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{\mu}}{|E(\vec{r}_M)|\mu} \right)^2 \left( \frac{1}{1 + 4Q^2(\lambda_{QD}/\lambda_{cav} - 1)^2} \right)$$

Esta expresión es el producto de tres factores: el primero es el factor de Purcell, el segundo factor describe el solapamiento espacial del emisor y el modo fotónico y el tercero describe el solapamiento espectral, suponiendo que la densidad de estados de la microcavidad óptica sigue una distribución lorentziana.

El efecto Purcell proporciona un mecanismo para incrementar la tasa de emisión de los QDs de gran interés práctico en el desarrollo de dispositivos emisores de fotones individuales de alta eficiencia.

En el caso de no tener acoplamiento del QD al modo fotónico de la microcavidad se produce una inhibición en la emisión debida a la reducción de los estados disponibles para la emisión de fotones [16].

En el régimen de acoplamiento fuerte ( $|g| > \kappa, \gamma$ ) la fuerza de interacción entre el QD y el modo fotónico excede los mecanismos de pérdida, dando lugar a un intercambio coherente de energía entre el modo fotónico de la microcavidad y la transición excitónica del QD. En esa situación la descripción del sistema debe hacerse en estados mixtos excitón-fotón llamados polaritones [17]. Cuando la emisión del QD está en resonancia con el modo fotónico ( $\omega_{QD} = \omega_{cav}$ ) el espectro se desdobra en los dos estados polaritones, descritos por la solución del hamiltoniano de Jaynes-Cummings [18] y separados por la frecuencia de Rabi, que es igual a  $2g$ .

#### **4.1.2. Fabricación de sistemas acoplados QD-modo fotónico**

La fabricación de un sistema constituido por un único QD acoplado a un modo fotónico de una cavidad óptica de alto factor de calidad es un reto tecnológico pues es necesario lograr simultáneamente el solapamiento espectral y espacial entre la nanoestructura y el modo fotónico: la emisión de la nanoestructura debe coincidir con la posición espectral del modo fundamental de la cavidad óptica y la nanoestructura debe estar localizada en la región de máxima intensidad del campo eléctrico asociado al modo fotónico.

Los puntos cuánticos de InAs autoensamblados (SAQDs) obtenidos en un proceso epitaxial tipo Stranski-Krastanov [19] son atractivos para su integración en microcavidades ópticas debido a sus buenas propiedades ópticas. En cambio, la falta de control en su lugar de formación constituye una importante limitación práctica para establecer procesos de fabricación escalables en los que una única nanoestructura se integra como elemento activo en una microcavidad óptica. En una microcavidad de cristal fotónico el campo eléctrico está fuertemente confinado y experimentalmente se ha estimado que es necesario posicionar la nanoestructura con una precisión de  $\pm 50\text{nm}$  para poder observar acoplamiento [20]. Como se ha expuesto en esta memoria, esta es una de las principales motivaciones para la investigación de los

procesos de obtención de SCQDs de InAs en sustratos grabados, principal tema de estudio de esta tesis.

Hasta la fecha se han empleado diferentes aproximaciones para la fabricación de sistemas acoplados QD-modo fotónico empleando QDs de InAs, lo que ha permitido explorar su potencial en nuevos dispositivos, por ejemplo en dispositivos emisores de fotones individuales eficientes, y realizar estudios fundamentales [6,21].

La primera aproximación a la fabricación consiste en emplear una distribución de SAQDs de InAs de baja densidad y fabricar un gran conjunto de microcavidades ópticas. Con una densidad de SAQDs de InAs adecuada, es decir, que promedie un QD por microcavidad ( $\rho_{\text{QD}} \approx 1 \mu\text{m}^{-2} = 10^8 \text{cm}^{-2}$ ), habrá una cierta probabilidad de encontrar microcavidades en las que la posición y emisión de un QD sea adecuada para lograr el acoplamiento. Esta aproximación ha permitido fabricar los primeros dispositivos que han dado acceso al estudio del régimen de acoplamiento fuerte entre un QD y un modo fotónico [8,22]. Sin embargo, el rendimiento de esta estrategia de fabricación es muy bajo; la primera demostración experimental por T. Yoshie *et al.* de acoplamiento fuerte en una microcavidad de cristal fotónico requirió la fabricación de un conjunto de 30000 microcavidades con un amplio rango de parámetros de diseño [22]. Por tanto se puede considerar que esta estrategia sólo es adecuada para llevar a cabo estudios fundamentales del sistema acoplado QD-modo fotónico, pero no para establecer procesos tecnológicos para la fabricación de dispositivos basados en la interacción de un QD con un modo fotónico.

Con el fin de incrementar el rendimiento del proceso de fabricación se han desarrollado diferentes estrategias de fabricación deterministas [23-26].

Se han abordado estrategias en las que la microcavidad óptica es fabricada en torno a un QD de InAs obtenido por métodos de autoensamblado y seleccionado tras completar su crecimiento. Estas técnicas de *post-selección* permiten fabricar de forma determinista sistemas acoplados QD-modo fotónico incrementando dramáticamente el rendimiento del proceso de fabricación, alcanzando tasas de hasta ~80% [27] y han permitido llevar a cabo estudios del acoplamiento luz-materia en el estado sólido incluido el régimen de acoplamiento fuerte [6,23]. Sin embargo estas estrategias de

fabricación no constituyen un proceso fácilmente escalable para la fabricación de dispositivos ya que se construyen sobre distribuciones de SAQDs en las que el lugar de formación de la nanoestructura no es conocido *a priori*.

Para desarrollar procesos escalables de fabricación es necesario poder definir *a priori* el lugar de formación de las nanoestructuras que constituirán el elemento activo del dispositivo. Contar con técnicas de crecimiento de QDs con un alto control en su lugar de formación, junto con procesos tecnológicos de fabricación de microcavidades de alta calidad y métodos de alineamiento de alta precisión, permitirá fabricar de forma escalable dispositivos basados en el acoplamiento de un único QD y el modo fotónico de una microcavidad óptica. Así mismo, controlar el lugar de formación de los QDs permitirá abordar la fabricación de circuitos fotónicos o dispositivos avanzados donde más de un QD debe estar localizado en posiciones precisas [28]. En la literatura científica se pueden encontrar los primeros trabajos que abordan la integración de SCQDs de InAs en microcavidades ópticas de cristal fotónico [20,29] o micropostes [30], demostrando el incremento de la tasa de emisión del QD en base al efecto Purcell. A día de hoy el régimen de acoplamiento fuerte no ha sido alcanzado empleando SCQDs.

Entre las diferentes aproximaciones existentes para la fabricación de sustratos grabados para el crecimiento de SCQDs de InAs, la técnica de litografía de oxidación local AFM, empleada en este trabajo de tesis, es una potente herramienta para el posicionamiento e integración de SCQDs en microcavidades ópticas [31]. La técnica AFM combina las capacidades de nanofabricación mediante oxidación local [32] y de adquisición de imágenes con alta resolución. Aprovechando estas capacidades se ha abordado una estrategia original de integración de SCQDs de InAs en microcavidades ópticas de cristal fotónico basada en el recrecimiento epitaxial de microcavidades prefabricadas [31] que será descrita en la siguiente sección.

Diferentes aproximaciones que hacen uso del recrecimiento epitaxial de estructuras fotónicas ha sido empleadas para la fabricación de dispositivos láser avanzados [33,34] o para la realización de cristales fotónicos tridimensionales [35,36]. M. Nishimoto *et al.* han estudiado el recrecimiento mediante MBE de estructuras de cristal fotónico de

GaAs para su integración en láseres de cristal fotónico de emisión vertical [37,38]. Se ha demostrado la fabricación de microcavidades de cristal fotónico en materiales III-N en el rango UV con altos factores de calidad [39] y se ha empleado el recrecimiento epitaxial de microcavidades de AlN sobre sustratos grabados de Si para la fabricación de microcavidades de cristal fotónico con QDs de GaN embebidos [40]. El uso de técnicas de recrecimiento epitaxial para la integración de SCQDs en microcavidades de cristal fotónico bidimensional es una aproximación original abordada en IMM-CSIC [31].

#### **4.2. Integración de SCQDs de InAs en microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional mediante recrecimiento epitaxial**

El objetivo a alcanzar en este trabajo de tesis es conseguir la nucleación selectiva de InAs en las regiones de máxima probabilidad de acoplamiento (máxima intensidad de campo eléctrico) entre el modo fotónico de una microcavidad previamente fabricada y la nanoestructura obtenida.

La Figura 4.4 presenta esquemáticamente los diferentes pasos del proceso desarrollado para la integración de SCQDs en microcavidades ópticas de cristal fotónico. El punto de partida es el crecimiento epitaxial de la estructura base para fabricar las microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional. Esta estructura consiste en una capa sacrificial de  $\text{Al}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$  y una lámina de GaAs (4.4.a). Sobre esta estructura se lleva a cabo la fabricación de las microcavidades de cristal fotónico bidimensional (4.4.b). El diseño y fabricación de las microcavidades de cristal fotónico empleadas han sido realizados por el Dr. Iván Prieto empleando una tecnología de fabricación desarrollada en IMM-CSIC [1]. Las estructuras fotónicas son fabricadas mediante litografía por haz de electrones (EBL) sobre resina positiva ZEP-520A. En algunos procesos de fabricación se utiliza una máscara dura de  $\text{SiO}_x$  para la transferencia de las estructuras litografiadas. La transferencia del patrón definido en la resina al material semiconductor se realiza mediante ataque seco ICP-RIE (*inductively coupled plasma – reactive ion etching*), empleando ataques basados en una mezcla  $\text{Cl}_2:\text{BCl}_3:\text{Ar}$  y en una mezcla  $\text{BCl}_3:\text{N}_2$  [41]. Cuando se utiliza una máscara dura de  $\text{SiO}_x$  se

realiza un paso intermedio de transferencia del patrón definido en la resina a la máscara de  $\text{SiO}_x$  mediante RIBE (*reactive ion beam etching*) empleando una mezcla  $\text{CHF}_3:\text{N}_2$ . Finalmente se realizan las membranas de GaAs eliminando la capa sacrificial de  $\text{Al}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$  de la epitaxia de partida mediante un ataque químico con HF diluido.

Una vez completada la fabricación de la microcavidades es necesario llevar a cabo un proceso de limpieza y preparación de la estructura fotónicas para su posterior recrecimiento epitaxial (4.4.c). La limpieza de las estructuras debe eliminar rigurosamente los restos de resina y contaminantes introducidos en el proceso de fabricación previo. El desarrollo del proceso de limpieza y preparación de las estructuras fotónicas se presenta en la sección 4.2.1. La siguiente etapa es la litografía de oxidación local AFM sobre las microcavidades fabricadas (4.4.d). Mediante litografía de oxidación local AFM se fabrica en cada microcavidad un óxido en la posición correspondiente al máximo de intensidad del campo eléctrico del modo fundamental (máxima probabilidad de acoplamiento). Los nanoagujeros resultantes de la eliminación selectiva de estos óxidos serán empleados como posiciones de nucleación preferente para el InAs para obtener nanoestructuras posicionadas en la región de máxima probabilidad de acoplamiento.

La etapa final es el recrecimiento epitaxial de las microcavidades mediante MBE (4.4.e-f). La desorción del óxido superficial se lleva a cabo mediante un tratamiento con H atómico. Posteriormente se crece una capa *buffer* de GaAs, se deposita InAs para la obtención de un QD en las posiciones predefinidas por el grabado en las microcavidades (4.4.e) y se completa la estructura con una capa de recubrimiento de GaAs hasta el espesor óptimo de confinamiento óptico en la microcavidad (4.4.f). En la sección 4.2.2 se estudian en detalle los aspectos del recrecimiento epitaxial de las microcavidades ópticas.



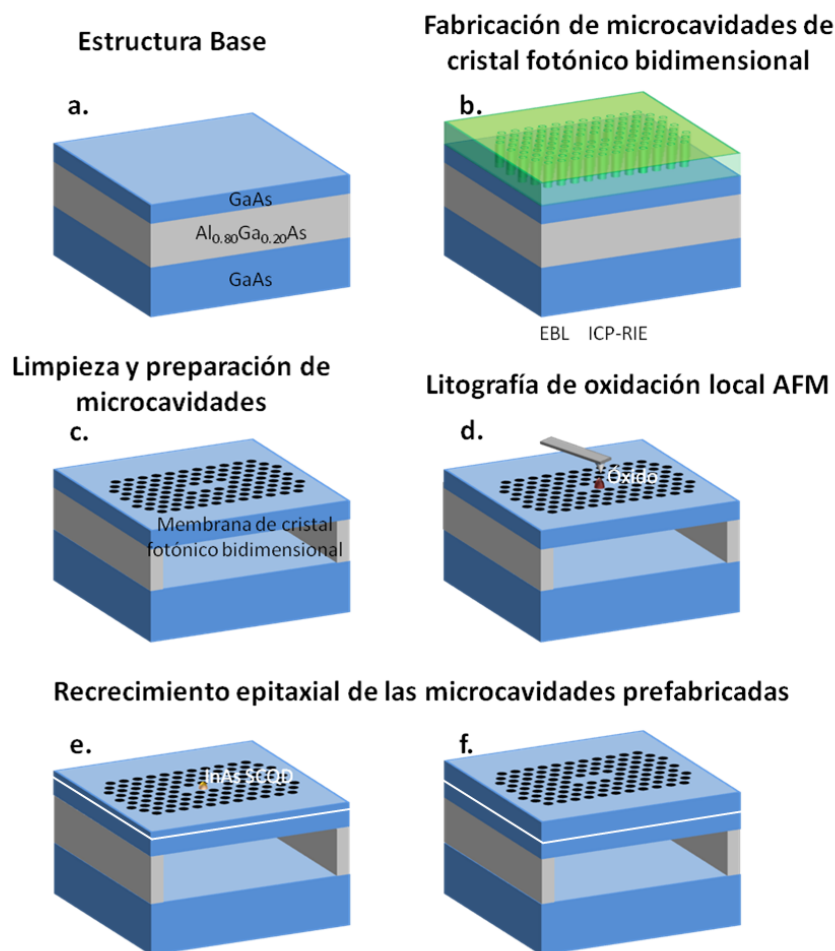


Figura 4.4 Representación esquemática de la estrategia de integración de SCQDs en microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional desarrollada en este trabajo. Sobre estructuras fotónicas previamente fabricadas (a-c) se definen mediante litografía de oxidación AFM las posiciones de nucleación preferente para InAs (d). Posteriormente, las estructuras son completadas mediante recrecimiento epitaxial MBE (e,f) hasta el espesor óptimo de la estructura fotónica integrando un SCQD (e) en la posición predefinida por el grabado previo mediante litografía de oxidación AFM (d).

#### 4.2.1. Preparación y limpieza de microcavidades ópticas

En esta sección se presenta detalladamente el desarrollo del proceso de preparación y limpieza de las microcavidades ópticas fabricadas para su posterior recrecimiento. Esta etapa es crítica para hacer compatible la tecnología de fabricación de microcavidades de cristal fotónico y el crecimiento epitaxial mediante MBE.

El procedimiento convencional para la limpieza de la resina ZEP-520A tras la fabricación de las microcavidades de cristal fotónico consiste en exponer las muestras a luz UV durante 15 minutos y emplear a continuación un revelador comercial durante

10 minutos. Las muestras son aclaradas abundantemente con acetona ( $C_3H_6O$ ) y agua desionizada para eliminar la resina de la superficie de las muestras litografiadas. La Figura 4.5.a presenta la caracterización AFM de una región de cristal fotónico tras este proceso convencional de eliminación de la resina. La imagen AFM revela restos de resina en el contorno de los agujeros del cristal fotónico. Las regiones planas entre microcavidades aparecen en cambio libres de resina. La dificultad para eliminar la resina en el contorno de los agujeros podría explicarse porque estas regiones están más expuestas durante el ataque ICP-RIE. Este resultado demuestra que el procedimiento estándar no consigue eliminar completamente los restos de resina en la muestra y no se puede considerar un procedimiento adecuado para la limpieza de microcavidades para su posterior recrecimiento epitaxial.

Partiendo del proceso convencional se extendió el procedimiento de limpieza de las estructuras fotónicas para conseguir eliminar completamente los restos de resina. Se añadió un tratamiento con disolventes más agresivo, empleando tricloroetileno (TCE,  $C_2HCl_3$ ) durante 10 minutos en un baño a  $80^{\circ}C$ . Tras esto, las muestras son aclaradas abundantemente con acetona ( $C_3H_6O$ ), etanol ( $C_2H_6O$ ) y alcohol isopropílico (IPA,  $C_3H_8O$ ). La Figura 4.5.b presenta la caracterización AFM de una región de cristal fotónico tras este proceso extendido de limpieza. La imagen AFM muestra los agujeros del cristal fotónico libres de restos de resina. La Figura 4.6.a presenta una imagen AFM de una región plana entre microcavidades de cristal fotónico tras el crecimiento epitaxial de 15nm de GaAs a baja temperatura ( $T_s=450^{\circ}C$ ) y 1.5ML de InAs en una muestra sometida al proceso de limpieza descrito. La rugosidad superficial rms de la muestra es de 0.439nm, frente a las rugosidades típicas obtenidas en epitaxias de GaAs en el rango de  $\sim 0.2nm$ . La contaminación de la superficie debido a la presencia de restos orgánicos puede limitar la migración de las especies incidentes y modificar fuertemente la cinética de crecimiento, dando lugar a un tipo de morfología rugosa, como la observada en la muestra estudiada. Este resultado demuestra que el proceso extendido no proporciona una superficie lo suficientemente plana para obtener con éxito SCQDs en un proceso de recrecimiento epitaxial. El desarrollo de esta morfología se atribuye a la presencia en la superficie de contaminantes orgánicos que no pueden

ser identificados en la caracterización por AFM de las muestras previa al crecimiento epitaxial.

Para optimizar el proceso de preparación y obtener una superficie adecuada para el crecimiento epitaxial se introdujo una etapa adicional en el proceso de preparación en la que se elimina la parte superior de la capa de GaAs mediante un ataque químico selectivo. De esta forma se obtiene una superficie que no ha estado en contacto con la resina ni con los productos químicos orgánicos empleados. Para eliminar la capa superficial de GaAs se realizan cuatro ciclos de ataque químico del óxido superficial de GaAs y de oxidación. El ataque del óxido superficial se hace mediante  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. En este proceso se ha evitado emplear HF debido a que presenta una velocidad de ataque muy alta de la capa sacrificial de  $\text{Al}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$  que provoca que las membranas de GaAs se rompan. Para la oxidación empleamos una lámpara UV/ $\text{O}_3$  durante 2 minutos. Además la exposición a UV y  $\text{O}_3$  se ha descrito como un método efectivo de limpieza de materiales semiconductores, especialmente para eliminar restos orgánicos. Las muestras son abundantemente aclaradas con agua desionizada y secadas con  $\text{N}_2$  gas tras cada ataque. Este proceso reduce el espesor de la lámina de GaAs en 10nm, calibrado a partir de medidas RX de alta resolución. La Figura 4.5.c presenta la caracterización AFM de una región de cristal fotónico tras el proceso de limpieza y ataque descrito. La Figura 4.6.b presenta la caracterización AFM de una región de superficie plana entre microcavidades tras el crecimiento epitaxial de 15nm de GaAs a baja temperatura ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ) y 1.5ML de InAs en una muestra sometida al proceso de limpieza descrito. En este caso se obtiene un valor de rugosidad superficial rms de 0.239nm, comparable a la rugosidad de capas epitaxiales de GaAs crecidas en sustratos epitaxiales en los que no se ha llevado a cabo la fabricación de estructuras fotónicas.

Este resultado indica que el proceso desarrollado proporciona una superficie adecuada para el posterior crecimiento epitaxial, haciendo compatible la tecnología de fabricación de cristales fotónicos bidimensionales con el posterior crecimiento epitaxial mediante MBE.

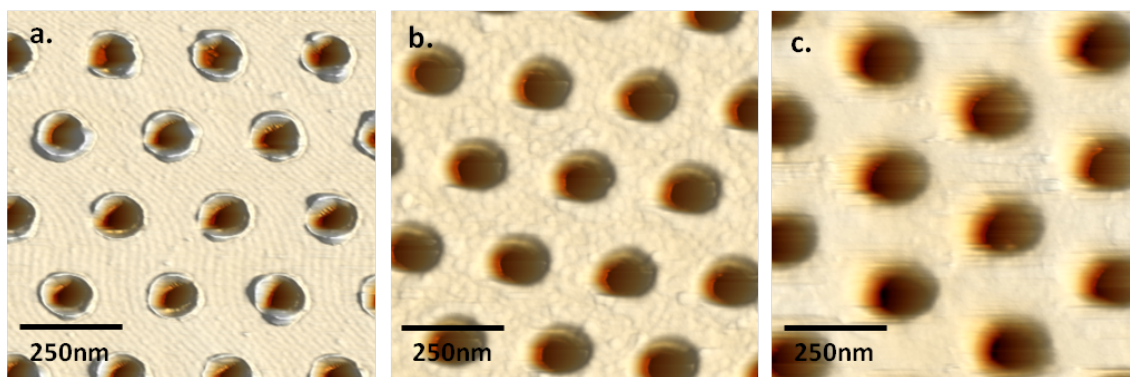


Figura 4.5 Imágenes AFM tridimensionales de las etapas de limpieza de las microcavidades de cristal fotónico bidimensional. Se muestran regiones de agujeros del cristal fotónico tras el proceso de limpieza convencional (a), la limpieza con disolventes orgánicos (b) y la secuencia oxidación y ataque de la superficie de la muestra (c).

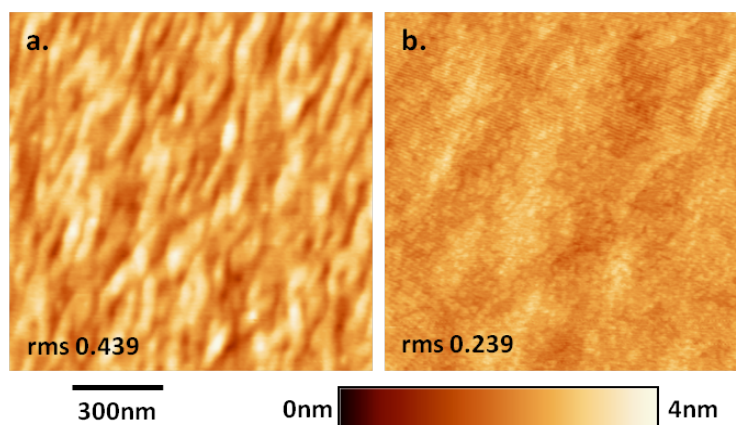


Figura 4.6 Imágenes AFM ( $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie de una región plana entre microcavidades tras el crecimiento epitaxial de 15nm de GaAs a baja temperatura y 1.5ML de InAs en una muestra sometida al proceso de limpieza con disolventes orgánicos (a) y una muestra sometida al proceso de limpieza descrito completo (b).

#### 4.2.2. Recrecimiento de microcavidades ópticas

En esta sección se estudia el recrecimiento de las microcavidades de cristal fotónico bidimensional previamente fabricadas y la nucleación selectiva de InAs en posiciones predefinidas mediante litografía de oxidación local en estas microcavidades.

La fabricación de las microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional se realiza sobre una estructura base que consiste en una capa sacrificial de  $\text{Al}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$  de  $1 \mu\text{m}$  de espesor y 115nm de GaAs. La preparación y limpieza de las microcavidades para su posterior recrecimiento epitaxial se lleva a cabo según el procedimiento presentado en la sección anterior 4.2.1. Completada la fabricación y limpieza de las estructuras

fotónicas se procede a la litografía de oxidación local AFM. En cada microcavidad se fabrica un motivo de óxido en la posición de máxima probabilidad de acoplamiento entre el QD y el modo de la microcavidad.

La técnica AFM combina las capacidades de nanofabricación mediante litografía de oxidación local y de adquisición de imágenes con resolución en el rango nanométrico por lo que es una herramienta muy potente para abordar el posicionamiento de nanoestructuras. Permite tomar una imagen de la microcavidad previa a la oxidación local para posicionar el punto objetivo de fabricación respecto a los agujeros del cristal fotónico, sin necesidad de emplear un sistema global de coordenadas entre el equipo AFM y el equipo de litografía de fabricación de las microcavidades.

La Figura 4.7 presenta el proceso de litografía de oxidación local en una microcavidad de cristal fotónico bidimensional tipo L3. En la parte superior se presenta la imagen AFM de la microcavidad antes de la oxidación local (4.7.a) y la distribución de campo eléctrico calculada para el diseño de microcavidad fabricado (4.7.b). Dado un diseño de microcavidad, la distribución de campo eléctrico del modo fundamental puede ser calculada y determinar la posición de máxima intensidad de campo. En esta posición la probabilidad de acoplamiento entre una nanoestructura y el modo fotónico fundamental es máxima y, por tanto, es la posición objetivo para definir el lugar de formación de un QD mediante la fabricación de un motivo de óxido. En la parte inferior se muestra la microcavidad tras la fabricación de un motivo de óxido mediante litografía de oxidación local AFM (4.7.c). El círculo azul de la imagen marca la posición objetivo (máximo de la distribución teórica del campo eléctrico del modo fundamental de una microcavidad tipo L3) para la fabricación del óxido que corresponde al centro geométrico de la microcavidad. En el caso presentado la desviación de la posición del óxido fabricado respecto a la posición objetivo es inferior a 20nm.

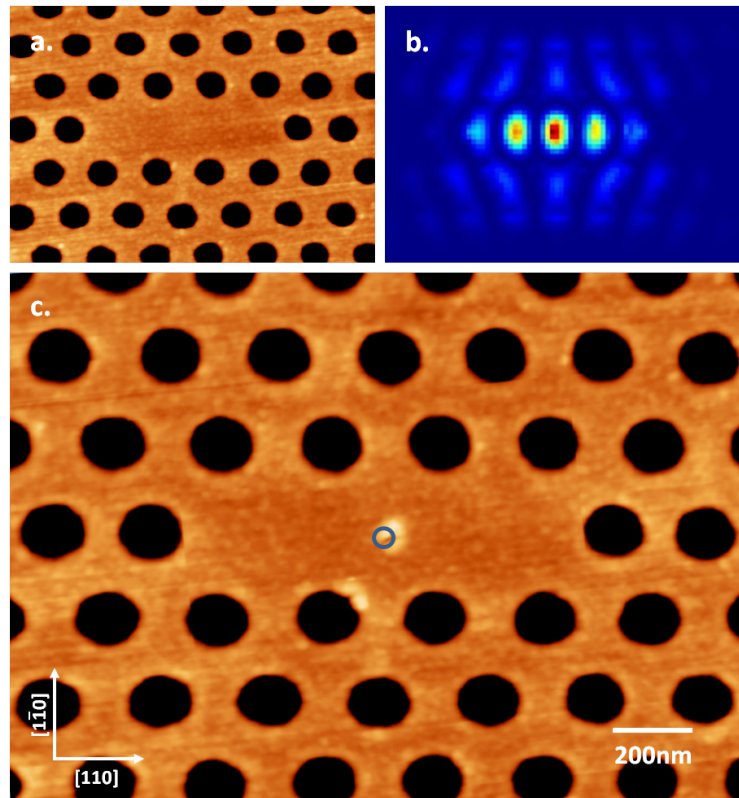


Figura 4.7 Oxidación local AFM en una microcavidad de cristal fotónico bidimensional: Imagen AFM de una microcavidad tipo L3 antes del proceso de oxidación (a), distribución del campo eléctrico del modo fundamental (calculada mediante simulaciones 3D-FDTD realizadas por el Dr. Iván Prieto empleando software Lumerical [42]) de una microcavidad tipo L3 (b) e imagen AFM de la microcavidad tras el proceso de oxidación (c).

Con el método empleado se obtiene experimentalmente una precisión de  $\pm 50\text{nm}$  para fabricar motivos de óxido, esto es, los óxidos fabricados se encuentran en el interior de un círculo de 50nm de radio centrado en la posición objetivo de fabricación de forma reproducible. En la literatura científica se ha reportado que es necesaria una precisión de 50-60nm en el posicionamiento relativo entre un QD y una microcavidad de cristal fotónico bidimensional para lograr el acoplamiento de la nanoestructura y el modo fotónico fundamental de la microcavidad [20,27]. Aunque el equipo AFM empleado permite alcanzar este valor, la precisión alcanzada podría ser mejorada ya que la limitación fundamental es la deriva en los desplazamientos del sistema y en la actualidad existen comercialmente equipos que implementan correcciones a este tipo de problemas.

Los motivos de óxido fabricados son eliminados mediante un ataque químico selectivo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (98%) para obtener nanoagujeros que pueden actuar como

posiciones de nucleación preferente para el In en la superficie de GaAs que corresponde a la microcavidad óptica.

Una vez finalizada la etapa de grabado las muestras son introducidas en el sistema de MBE. Son desgasificadas en la precámara durante 15 minutos a una temperatura  $T \approx 200^\circ\text{C}$  antes de ser transferidas a la cámara de crecimiento. El proceso de crecimiento comienza con la desorción *in situ* del óxido superficial de la muestra mediante un tratamiento de 30 minutos con H atómico como el establecido para el crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados sobre superficie plana. Se expone la superficie de la muestra a un flujo de H atómico y  $\text{As}_4$  con una presión base de H  $P = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$  y una temperatura de sustrato  $T_s = 450^\circ\text{C}$ . Este tratamiento mediante H atómico permite eliminar eficientemente componentes orgánicos de la superficie de materiales semiconductores [43] y por tanto complementa el tratamiento de limpieza de las microcavidades previo al crecimiento. A continuación se deposita una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor mediante ALMBE [44] con  $r_g(\text{Ga}) = 0.5 \text{ ML/s}$  y un ciclo de pulsado 1.2s ( $\text{As}_4$  OFF, Ga ON)/ 0.8s ( $\text{As}_4$  ON, Ga ON) a una temperatura de  $T_s = 450^\circ\text{C}$ . Para la nucleación de InAs se depositan 1.5ML de InAs con  $r_g(\text{In}) = 0.01 \text{ ML/s}$  y  $T_s = 490^\circ\text{C}$ . A continuación se completa la estructura con una capa de recubrimiento de GaAs de 20nm de espesor. En el crecimiento de esta capa se han investigado dos modos de crecimiento: crecimiento ALMBE pulsado con  $r_g(\text{Ga}) = 0.5 \text{ ML/s}$  y una temperatura de sustrato  $T_s = 450^\circ\text{C}$  y crecimiento MBE continuo con  $r_g(\text{Ga}) = 0.5 \text{ ML/s}$  y una temperatura  $T_s = 490^\circ\text{C}$ . Completado el crecimiento, las muestras se enfrían a temperatura ambiente y son extraídas del sistema para su caracterización morfológica mediante AFM y su caracterización óptica mediante  $\mu\text{PL}$ . En el caso de las muestras para el estudio del proceso de nucleación de InAs, el crecimiento se interrumpe tras depositar la capa de InAs y la muestra se enfría a temperatura ambiente para ser extraída del sistema MBE y realizar su caracterización morfológica mediante AFM.

Es importante señalar que las temperaturas y velocidades de crecimiento en esta descripción corresponden a los valores nominales calibrados mediante RHEED en muestras planas. La temperatura real en las membranas de cristal fotónico y la velocidad de crecimiento efectivo podría variar en las estructuras prefabricadas.

#### 4.2.2.1. Nucleación selectiva de InAs

Para el estudio del proceso de nucleación de InAs una se creció específicamente una muestra en la que el crecimiento se interrumpe tras depositar la capa de InAs. A continuación la muestra es enfriada a temperatura ambiente para ser extraída del sistema MBE y realizar su caracterización morfológica mediante AFM.

La Figura 4.8 muestra la caracterización AFM de una microcavidad de cristal fotónico bidimensional tipo L3 tras el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor y 1.5ML de InAs. Se observa la nucleación selectiva de InAs en la posición predefinida mediante litografía de oxidación local. Se produce nucleación múltiple de QDs de InAs que aparecen alineados en la dirección [110]. Este comportamiento se ha descrito previamente en la sección 3.3 de esta memoria y se atribuye a la preferente incorporación de In en las facetas tipo B en el interior del motivo [45]. El nanoagujero resultante tras la eliminación selectiva del óxido fabricado mediante litografía de oxidación local AFM mantiene la selectividad para el proceso de nucleación de InAs incluso en el interior del defecto de microcavidad rodeado por los agujeros del cristal fotónico. Dado que el área de aporte de material para la nucleación de InAs es comparable al área de aporte de material en los sustratos grabados con periodicidad  $\sim 2\mu\text{m}$  estudiados se observa un proceso de nucleación análogo al obtenido en sustratos grabados estudiados en el Capítulo 3 de esta memoria. Este resultado de selectividad del proceso de nucleación de InAs confirma la validez del proceso desarrollado para la preparación y limpieza de las microcavidades previo al recrecimiento epitaxial.

La Figura 4.8 permite observar que existe una evolución de la forma de los agujeros de cristal fotónico durante el proceso de recrecimiento. Los agujeros de partida que componen el cristal fotónico son circulares (Figura 4.7), por tanto simétricos y no presentan facetas preferentes. Tras el crecimiento se observa una pérdida de simetría del agujero y su alargamiento en la dirección [110]. En la próxima sección se discutirá la modificación de la geometría del cristal fotónico durante el recrecimiento epitaxial.



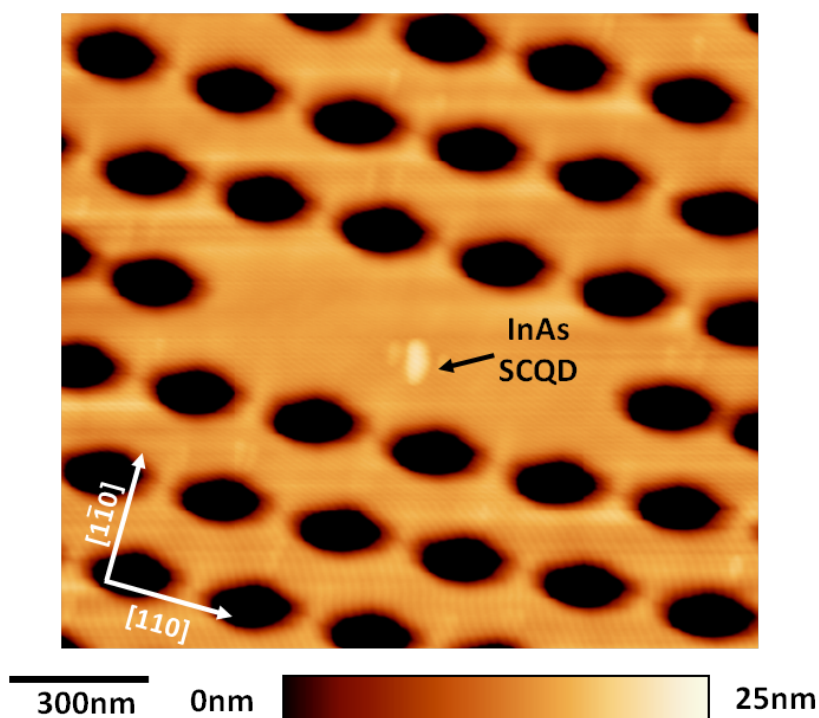


Figura 4.8 Imagen AFM ( $1.5 \times 1.2 \mu\text{m}^2$ ) de una microcavidad de cristal fotónico bidimensional tipo L3 tras crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor y 1.5ML de InAs, en la que se observa la nucleación selectiva de InAs en la posición predefinida en la microcavidad mediante litografía de oxidación local AFM.

En resumen, el desarrollo de un proceso de preparación y limpieza de la superficie tras el proceso de fabricación de las microcavidades de cristal fotónico bidimensional previo al recrecimiento epitaxial ha permitido lograr la nucleación selectiva de InAs en las posiciones de máxima probabilidad de acoplamiento entre el QD y el modo fotónico de la microcavidad, predefinidas mediante la fabricación de motivos de óxido en el interior de microcavidades mediante litografía de oxidación local AFM.

#### 4.2.2.2. Evolución de la forma de los agujeros del cristal fotónico bidimensional durante el recrecimiento epitaxial

En esta sección se estudia el recrecimiento de las microcavidades de cristal fotónico prefabricadas y la modificación de la geometría del cristal fotónico durante el recrecimiento epitaxial.

La Figura 4.9 presenta la caracterización morfológica AFM de dos microcavidades de cristal fotónico recrecidas. El espesor de recrecimiento en ambos casos es 35nm. La imagen 4.9.a corresponde al crecimiento de 15nm de GaAs mediante ALMBE

( $T_s=450^\circ\text{C}$ ), 1.5ML de InAs ( $T_s=490^\circ\text{C}$ ) y una capa de recubrimiento de 20nm de espesor mediante MBE ( $T_s=490^\circ\text{C}$ ) y la imagen 4.9.b corresponde al crecimiento de 15nm de GaAs mediante ALMBE ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ), 1.5ML de InAs ( $T_s=490^\circ\text{C}$ ) y una capa de recubrimiento de 20nm de espesor mediante ALMBE ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ). Es importante destacar que las microcavidades presentadas en la Figura 4.9 presentan además dos orientaciones diferentes respecto a la red cristalina de GaAs. La microcavidad en 4.9.a está orientada perpendicularmente a la dirección cristalográfica [110], esto es, el eje  $\Gamma\text{K}$  del cristal fotónico (dirección en la que se suprimen tres cilindros de aire para fabricar una microcavidad L3) es perpendicular a la dirección [110]. La microcavidad en 4.9.b está orientada paralelamente a la dirección [110]; el eje  $\Gamma\text{K}$  del cristal fotónico es paralelo a la dirección cristalográfica [110].

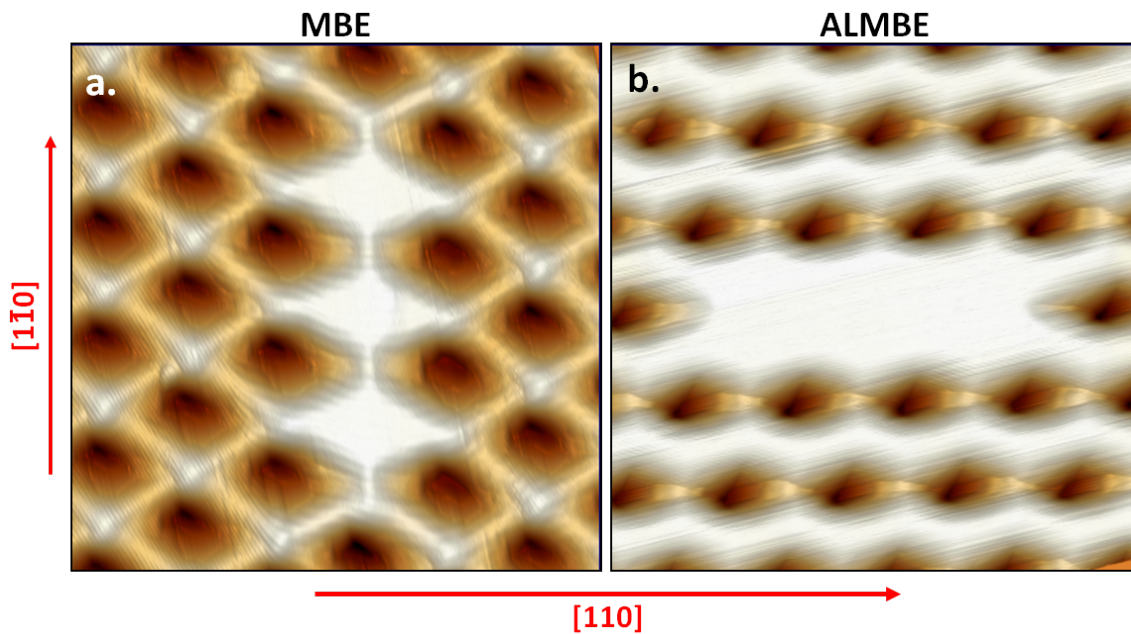


Figura 4.9 Imágenes AFM tridimensionales ( $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$ ) de microcavidades de cristal fotónico bidimensional tipo L3 tras el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor mediante ALMBE, 1.5ML de InAs y una capa de GaAs de 20nm de espesor. Se compara el crecimiento mediante MBE (a) y ALMBE (b) de la capa de recubrimiento.

Se observa en ambos casos una fuerte evolución de la forma de los agujeros que componen el cristal fotónico dando lugar a agujeros alargados en la dirección cristalográfica [110] y mostrando el desarrollo de facetas en su interior. La evolución observada en los agujeros de la red fotónica se pueden explicar considerando los aspectos cinéticos del crecimiento MBE. Existen trabajos en la literatura científica que

estudian el crecimiento por MBE sobre estructuras verticales [46] o en agujeros fabricados en la superficie (001) de GaAs [47] en los que se demuestra que el balance entre la velocidad de crecimiento en la superficie (001) y en los motivos fabricados da lugar al desarrollo de facetas preferentes. Estos resultados nos permitirían explicar la evolución observada ya que la geometría y el desarrollo de facetas es similar al observado en los agujeros del cristal fotónico tras el proceso de recrecimiento.

En el caso en el que la capa de recubrimiento es crecida por MBE se produce el colapso entre agujeros del cristal fotónico perdiendo el frente de crecimiento entre los agujeros del cristal fotónico. Esta acusada evolución produce una disminución del área plana de la microcavidad que queda prácticamente dividida en tres secciones de forma romboidal.

En el caso en el que la capa de recubrimiento es crecida por ALMBE se produce el colapso entre agujeros del cristal fotónico únicamente en la dirección [110], que corresponde tanto a la dirección de alargamiento de los agujeros como a la dirección del cristal fotónico en la que la distancia entre agujeros vecinos es menor. Esto da lugar a la formación de canales que conectan los agujeros del cristal fotónico en la dirección [110].

La estructura final obtenida tras el recrecimiento de las microcavidades está determinada tanto por evolución de la forma de los agujeros que componen el cristal fotónico, gobernada por la cinética de crecimiento, como por la distancia entre agujeros vecinos, que determina la posibilidad de que agujeros vecinos colapsen. Por tanto la orientación relativa entre la red de cristal fotónico y la red cristalina de GaAs juega un papel determinante en la estructura del cristal fotónico obtenida después del proceso de recrecimiento.

Para estudiar más en detalle este efecto se fabricaron estructuras de cristal fotónico con el eje  $\Gamma K$  del cristal fotónico paralelo, perpendicular y rotado  $45^\circ$  respecto a la dirección [110] de la red cristalina de GaAs para su caracterización morfológica mediante AFM. En la caracterización se emplearon bajas frecuencias de barrido ( $\sim 0.5$  líneas/s), control de fase [48] (realizando un filtrado posterior de la imagen eliminando puntos con saltos de fase superiores a un 4%) y los parámetros de

realimentación fueron ajustados cuidadosamente para evitar artefactos de medida. Para el análisis de la forma de los agujeros que componen el cristal fotónico tras el proceso de recrecimiento epitaxial se emplearon imágenes AFM de alta resolución (área máxima  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $1024 \times 1204$  pixel) y se analizaron las imágenes adquiridas en ida y vuelta (*forward - backward*) en el barrido e imágenes tomadas con una rotación de  $90^\circ$  del eje de barrido comprobando que la geometría de los motivos era equivalente en todas las imágenes estudiadas.

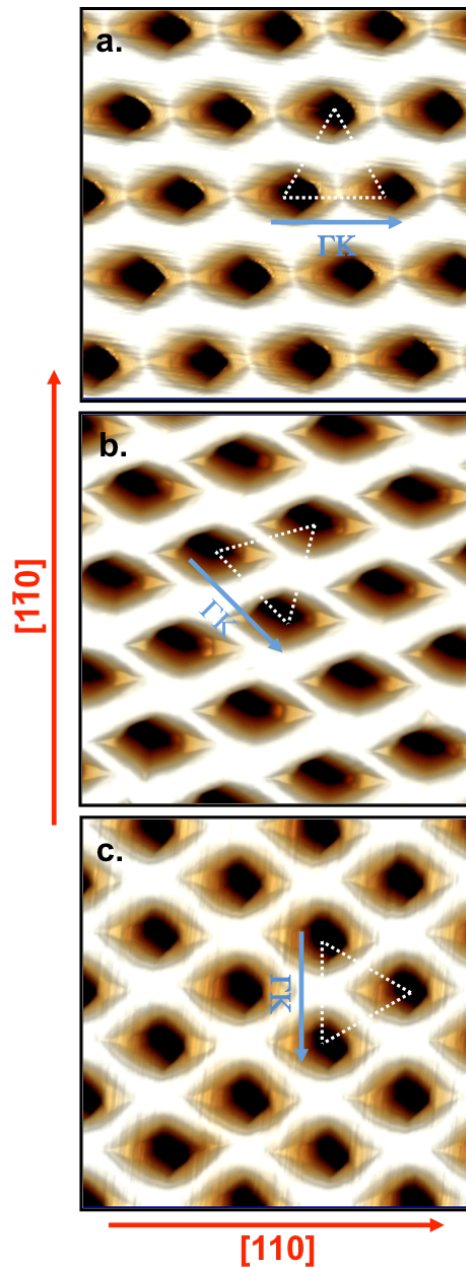


Figura 4.10 Imágenes AFM tridimensionales de estructuras de cristal fotónico recrecidas mediante ALMBE con diferentes orientaciones relativas entre el eje  $\Gamma K$  del cristal fotónico y la dirección cristalográfica  $[110]$  de la red cristalina de GaAs:  $0^\circ$  (a),  $45^\circ$  (b) y  $90^\circ$  (c).

En la Figura 4.10 se observa claramente cómo la dirección de alargamiento de los agujeros de cristal fotónico es siempre la dirección  $[110]$  de la red cristalina de GaAs. El eje  $\Gamma K$  marca la dirección principal del cristal fotónico. Los agujeros del cristal fotónico están separados por una distancia igual al parámetro de red  $a$  a lo largo de esta dirección (y direcciones equivalentes en rotaciones de  $60^\circ$ ). En la dirección perpendicular, esto es, en el eje  $\Gamma M$  del cristal fotónico, los agujeros del cristal fotónico están separados por una distancia igual a  $\sqrt{3}a$ . Así, podemos observar que cuando el eje  $\Gamma K$  está alineado con la dirección cristalográfica  $[110]$  se produce un solapamiento entre agujeros vecinos (4.10.a) y la formación de canales en la dirección  $[110]$  que conectan los agujeros de cristal fotónico. En cambio, cuando el eje  $\Gamma K$  es perpendicular a la dirección cristalográfica  $[110]$  no se produce tal solapamiento (4.10.c) debido a que la distancia al primer vecino en la dirección  $[110]$  es mayor en un factor  $\sqrt{3}$ . En el caso de una rotación de  $45^\circ$  tampoco se produce el solapamiento de agujeros vecinos (4.10.b).

La estructura de cristal fotónico presentada en la imagen 4.10.c tiene la misma orientación relativa a la red cristalina de GaAs que la microcavidad presentada en 4.9.a, esto es, el eje  $\Gamma K$  es perpendicular a la dirección cristalográfica  $[110]$ . Esto nos permite comparar el crecimiento mediante MBE a una temperatura  $T_s=490^\circ\text{C}$  (4.9.a) y mediante ALMBE a una temperatura  $T_s=450^\circ\text{C}$  (4.10.a), pudiendo observar que la evolución de la forma de los agujeros del cristal fotónico durante el recrecimiento epitaxial es menor cuando el crecimiento se realiza a menor temperatura mediante ALMBE. Esto permite evitar el colapso de los agujeros en el cristal fotónico en la dirección  $[110]$ .

En resumen, el recrecimiento epitaxial de cristales fotónicos bidimensionales produce una fuerte evolución geométrica de estas estructuras, que es gobernada por la cinética de crecimiento de GaAs. Esta evolución es menor cuando el recrecimiento se realiza mediante ALMBE a una temperatura  $T_s=450^\circ\text{C}$  frente a MBE a una temperatura  $T_s=490^\circ\text{C}$ . La orientación relativa entre las estructuras de cristal fotónico y la red cristalina de GaAs juega un papel clave en la geometría final de la estructura de cristal fotónico recrecida. En la sección 4.2.3 se analizará el efecto de la modificación de la

geometría del cristal fotónico en las propiedades de confinamiento óptico de microcavidades recrecidas.

#### 4.2.2.3. Caracterización óptica

En esta sección se presenta la caracterización óptica de microcavidades de cristal fotónico bidimensional recrecidas integrando SCQDs de InAs. Las estructuras fotónicas son recrecidas con una capa *buffer* de GaAs de 15nm mediante ALMBE a una temperatura de  $T_s=450^\circ\text{C}$ , para la nucleación de InAs se depositan 1.5ML de InAs con  $r_g(\text{In})=0.01\text{ML/s}$  y  $T_s=490^\circ\text{C}$  y la estructura se completa con una capa de recubrimiento de GaAs de 20nm de espesor mediante ALMBE con una temperatura  $T_s=450^\circ\text{C}$ . Es importante señalar que en el diseño empleado, el punto cuántico posicionado (SCQD) en la microcavidad recrecida se encuentra a 20nm de la superficie. Esta no es la posición óptima en el eje vertical (que correspondería a un QD en el centro de la membrana de GaAs) e implica una reducción teórica del 36% respecto al máximo factor de acoplamiento posible. El diseño utilizado sin embargo limita espesor de recrecimiento (35nm) a una cuarta parte del espesor total de la membrana de cristal fotónico (140nm) y, por tanto, limita la región de distorsión de la geometría del cristal fotónico.

La caracterización óptica de las microcavidades recrecidas se realizó en el Laboratorio de Caracterización Óptica de IMM-CSIC, dirigido por el Dr. Benito Alén, mediante  $\mu\text{PL}$  a baja temperatura ( $T=4\text{K}$ ) en el microscopio confocal presentado en la sección 2.3.2 de esta memoria. La fotoluminiscencia es excitada mediante un diodo láser operando CW a  $\lambda_{\text{exc}}=785\text{nm}$  y detectada mediante una CCD de Si refrigerada con una resolución espectral de  $\sim 30\mu\text{eV}$ . El sistema de barrido implementado en el microscopio confocal permite obtener mapas de  $\mu\text{PL}$  de las microcavidades recrecidas epitaxialmente para identificar la emisión de las nanoestructuras posicionadas.

La Figura 4.11.a presenta un mapa de  $\mu\text{PL}$  ( $\sim 26 \times 30 \mu\text{m}^2$ ) tomado con una potencia de excitación  $P_{\text{exc}} \approx 20 \mu\text{W}$  correspondiente a una región con 6 microcavidades: 3 cavidades tipo L3 (etiquetadas L3-1, L3-2, L3-1) y 3 cavidades tipo H1 (etiquetadas H1-1, H1-2 y H1-3). En la Figura 4.11.b se muestra una imagen de microscopia electrónica SEM de esta área. Se distinguen tres regiones con emisión. La primera, y más intensa,

corresponde a los letreros de identificación de las microcavidades, la segunda corresponde al contorno de las estructuras fotónicas y la tercera, que no está presente en todos los casos, aparece en el centro de la microcavidad.

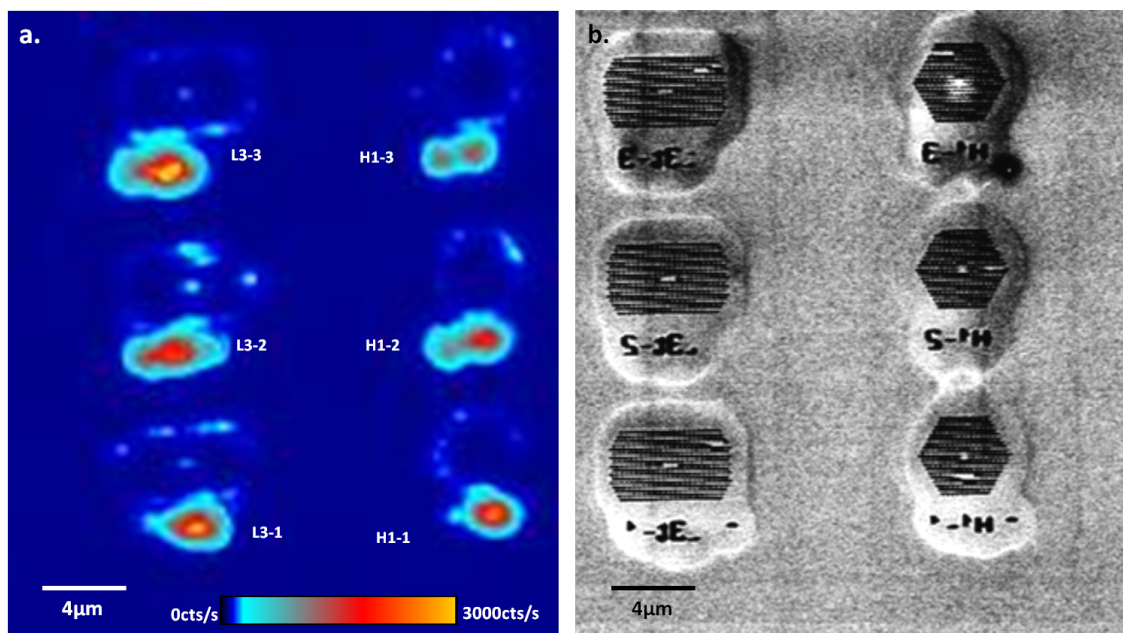


Figura 4.11 Mapa de  $\mu$ PL a baja temperatura ( $T=4K$ ,  $P_{exc}=20\mu W$ ) (a) e imagen SEM (b) de una misma región con 6 microcavidades de cristal fotónico bidimensional recreadas: 3 microcavidades tipo L3 (L3-3, L3-2, L3-1) y 3 microcavidades tipo H1 (H1-3, H1-2 y H1-1).

La emisión detectada en los letreros se atribuye a puntos cuánticos autoensamblados (SAQDs) formados en el contorno de las letras grabadas que al igual que otros motivos grabados actúa como lugar de nucleación preferente para el In [49]. La emisión en el contorno de las estructuras fotónicas se atribuye también a SAQDs formados preferentemente en la región donde acaba la membrana de cristal fotónico. Este proceso de nucleación está favorecido por la presencia de gradientes de tensión en esta región.

Para estudiar la naturaleza de la emisión detectada en el interior de las microcavidades se realizaron medidas de  $\mu$ PL en estas posiciones. Cabe destacar que el tamaño del *spot* del láser de excitación de  $\mu$ PL ( $\sim 1\mu m$ ) es del orden del área de las microcavidades fabricadas.



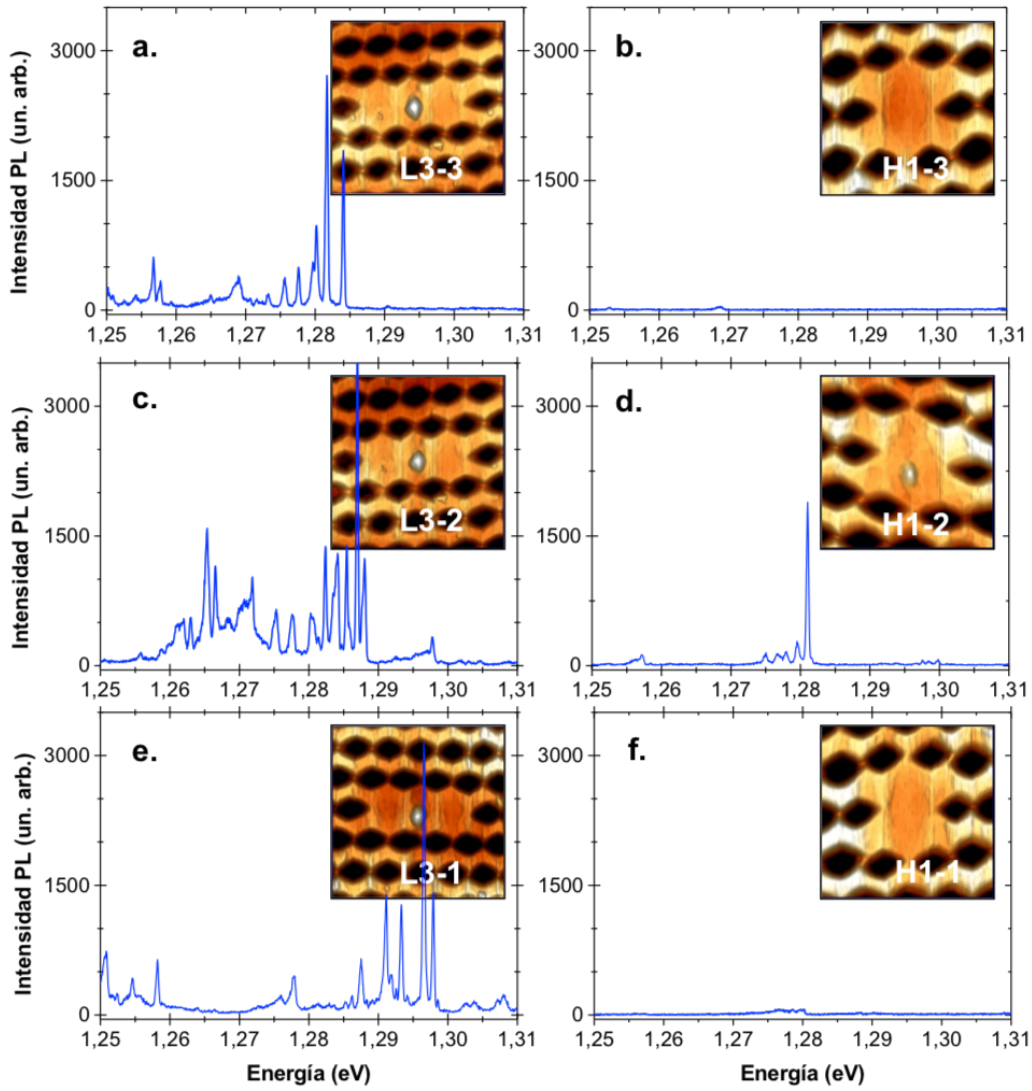


Figura 4.12 Espectros de  $\mu$ PL ( $T=4K$ ,  $P_{exc}=4\mu W$ ) tomados en el interior de las microcavidades mostradas en la Figura 4.11. Se incluyen imágenes AFM tridimensionales de cada microcavidad tomadas después del proceso de recrecimiento.

La Figura 4.12 presenta los espectros de  $\mu$ PL tomados en las posiciones de la microcavidad de las estructuras fotónicas mostradas en la Figura 4.11. Junto a cada espectro se incluye una imagen AFM tridimensional de la microcavidad obtenida tras el proceso de recrecimiento. Se debe destacar la correspondencia entre la detección de emisión óptica en la microcavidad y la presencia de un montículo (*mound*) en su superficie: L3-3, L3-2, L3-1 y H1-2. La presencia de un montículo aislado en la superficie de la microcavidad recrecida es señal inequívoca de que existe un QD de InAs enterrado [50]. El hecho de que las cavidades en las que no aparece montículo (H1-3 y H1-1) no presenten actividad óptica nos permite descartar la formación de QDs autoensamblados en el interior de las microcavidades en el proceso de recrecimiento.



Este resultado nos permite asignar la emisión detectada a SCQDs formados en las posiciones definidas mediante litografía de oxidación local AFM.

Las nanoestructuras obtenidas en las microcavidades recrecidas presentan anchuras de línea (FWHM) en un rango  $300\mu\text{eV}$ - $1\text{meV}$ . Por tanto, la mejora de las propiedades ópticas de estas nanoestructuras es imperativa para su aplicación en el desarrollo de dispositivos prácticos basados en el acoplamiento de un QD y un modo fotónico [51]. La optimización de las propiedades ópticas de SCQDs ha sido uno de los objetivos abordados en el Capítulo 3 de esta memoria y los resultados obtenidos podrían ser aplicados para la mejora de las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas en microcavidades de cristal fotónico bidimensional recrecidas. Junto a esto, el control de la energía de emisión del QD es un requisito imprescindible para lograr el acoplamiento de la emisión de la nanoestructura y el modo óptica de la microcavidad.

Las medidas ópticas presentadas demuestran la obtención de nanoestructuras posicionadas ópticamente activas en microcavidades de cristal fotónico mediante recrecimiento epitaxial y constituyen una primera validación de la estrategia de integración abordada. Sin embargo, no se ha identificado la estructura modal de las microcavidades de cristal fotónico recrecidas. Por tanto se hace necesario estudiar los efectos en las propiedades de confinamiento óptico de las microcavidades del proceso de recrecimiento de las microcavidades fabricadas. En particular, el recrecimiento da lugar a una reducción de la simetría de la estructura fotónica y, en general, la reducción de simetría en las estructuras fotónicas significa una degradación de sus propiedades fotónicas [52-54]. En este sentido, y para analizar la viabilidad de la aproximación abordada, en la siguiente sección se estudiará el efecto de la evolución de la forma de los agujeros que componen el cristal fotónico en las estructuras durante el proceso de recrecimiento en las propiedades de confinamiento de las microcavidades ópticas.

#### **4.2.3. Efecto de la evolución de la forma de los agujeros de cristal fotónico en las propiedades de confinamiento óptico de las microcavidades**

Con el objetivo de estudiar cómo se ven afectadas las propiedades de confinamiento óptico de las microcavidades por la evolución de la forma de los agujeros del cristal

fotónico durante el proceso de recrecimiento y evaluar su estructura modal se llevó a cabo un estudio comparativo entre estructuras fotónicas recrecidas y estructuras fotónicas estándar [55].

Para la fabricación de las microcavidades de este estudio se crecieron epitaxialmente dos estructuras base (Figura 4.13.a,b) consistentes en una capa sacrificial de  $\text{Al}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$  de  $1\mu\text{m}$  de espesor y una capa de GaAs con distinto espesor cada una de ellas: 140nm y 115nm. Ambas estructuras incluyen una capa de SAQDs a 70nm de la capa sacrificial con emisión en el rango 900-1000nm (Figura 4.13.c,d) a baja temperatura ( $T=20\text{K}$ ).

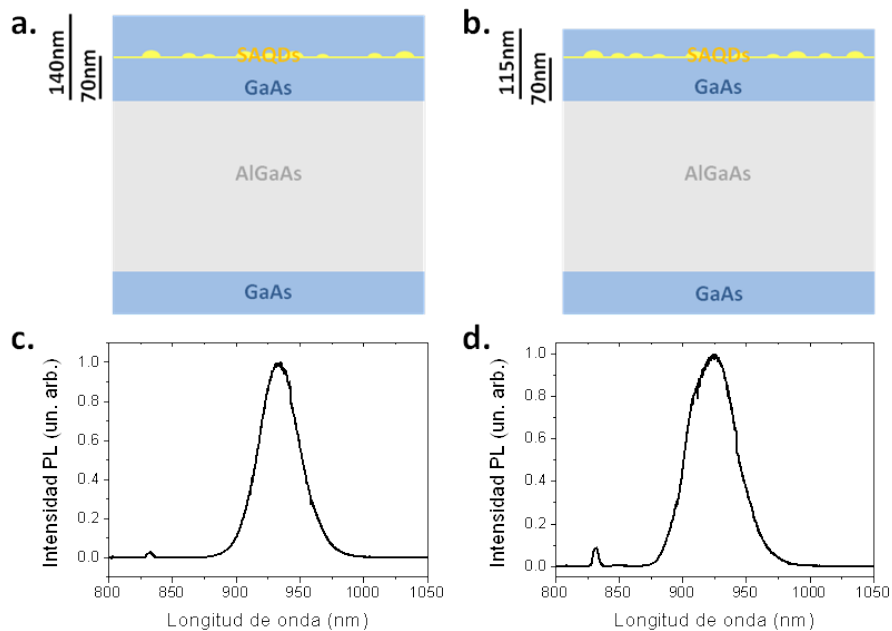


Figura 4.13 Esquemas de las estructuras base sobre las que fabrican microcavidades de cristal fotónico mediante el proceso estándar (a) y mediante el proceso de recrecimiento epitaxial (b). Se incluyen los espectros de fotoluminiscencia (PL) a baja temperatura ( $T=20\text{K}$ ) de ambas estructuras (c,d).

En ambas estructuras se fabricaron microcavidades de cristal fotónico tipo L7. La Figura 4.14 presenta los esquemas de la sección transversal de las microcavidades fabricadas.

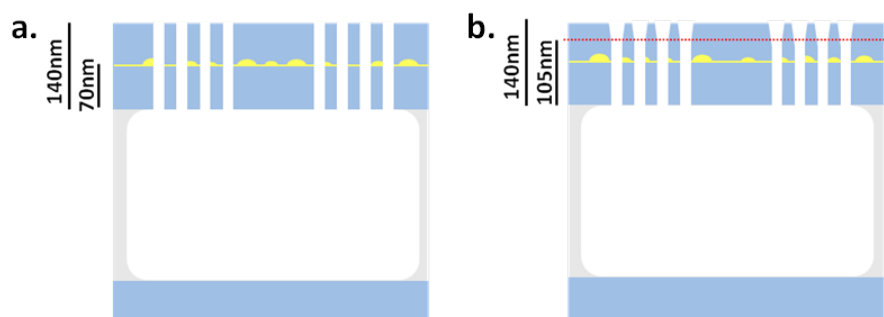


Figura 4.14 Esquemas de la sección transversal de las microcavidades de cristal fotónico fabricadas mediante el proceso estándar (a) y mediante el proceso de recrecimiento epitaxial (b).

En el caso de la epitaxia de 140nm de espesor se siguió el procedimiento de fabricación estándar [1] y estas microcavidades constituyen la referencia para el estudio de la estructura modal de las microcavidades recrecidas (4.14.a). En el caso de la epitaxia de 115nm, una vez fabricadas las microcavidades por el procedimiento estándar, se empleó el proceso de recrecimiento desarrollado en este trabajo para completar el espesor de la membrana de GaAs hasta 140nm (4.14.b). Completado el crecimiento las muestras se extraen del sistema MBE para el estudio óptico de la estructura modal mediante  $\mu$ PL. Para que los modos fotónicos de las microcavidades fabricadas estén dentro del rango de emisión de los SAQDs se fabricaron estructuras fotónicas con cuatro parámetros de red ( $a=250, 260, 270$  y  $280\text{nm}$ ) y radios  $r$  en el rango  $0.26\text{-}0.33a$ .

Dado que el espesor recrecido (35nm) es igual al estudiado en la sección anterior, la evolución que sufrirán los agujeros del cristal fotónico durante el recrecimiento será equivalente. Por otro lado, hay que señalar que la capa activa consiste en QDs obtenidos por métodos de autoensamblado en un proceso convencional, por lo que sus propiedades de emisión no se verán afectadas por el proceso de recrecimiento. De esta forma las diferencias en la caracterización óptica entre las estructuras recrecidas y las estructuras de referencia serán debidas únicamente a la evolución de los motivos que tiene lugar en las estructuras durante el proceso de recrecimiento en el que se completa el espesor de GaAs hasta 140nm.

Sobre ambas estructuras base se fabricaron estructuras de cristal fotónico con distintas orientaciones relativas a la red cristalina de GaAs. Llamaremos

microcavidades  $L7_{\perp}$  perpendiculares ( $L7_{\perp}$ ) a aquellas en las que el eje  $\Gamma K$  de la red fotónica es perpendicular a la dirección  $[110]$  del GaAs y microcavidades  $L7_{\parallel}$  paralelas ( $L7_{\parallel}$ ) a aquellas en las que el eje  $\Gamma K$  de la red fotónica es paralelo a la dirección  $[110]$  del GaAs.

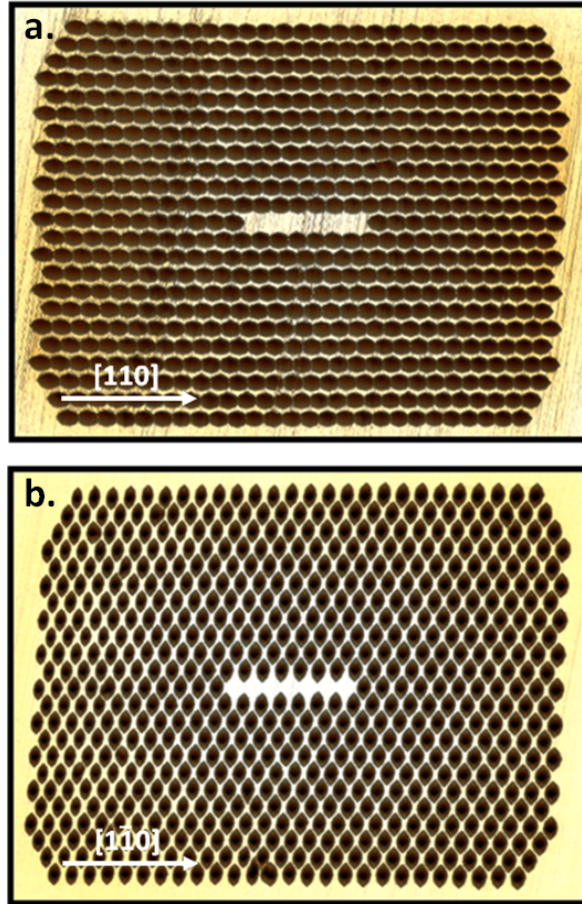


Figura 4.15 Imágenes tridimensionales AFM de estructuras fotónicas recrecidas. Se muestran dos microcavidades con las dos orientaciones relativas a la red cristalina de GaAs estudiadas:  $L7_{\parallel}$  (a) y  $L7_{\perp}$  (b).

La Figura 4.15 presenta la caracterización AFM de las estructuras fotónicas obtenidas mediante recrecimiento epitaxial: microcavidades  $L7_{\parallel}$  (4.15.a) y  $L7_{\perp}$  (4.15.b). Se observan claramente las diferencias entre ambas orientaciones; los agujeros vecinos del cristal fotónico colapsan a lo largo de la dirección  $[110]$  en la estructura  $L7_{\parallel}$  mientras no llegan a colapsar en la estructura  $L7_{\perp}$ .

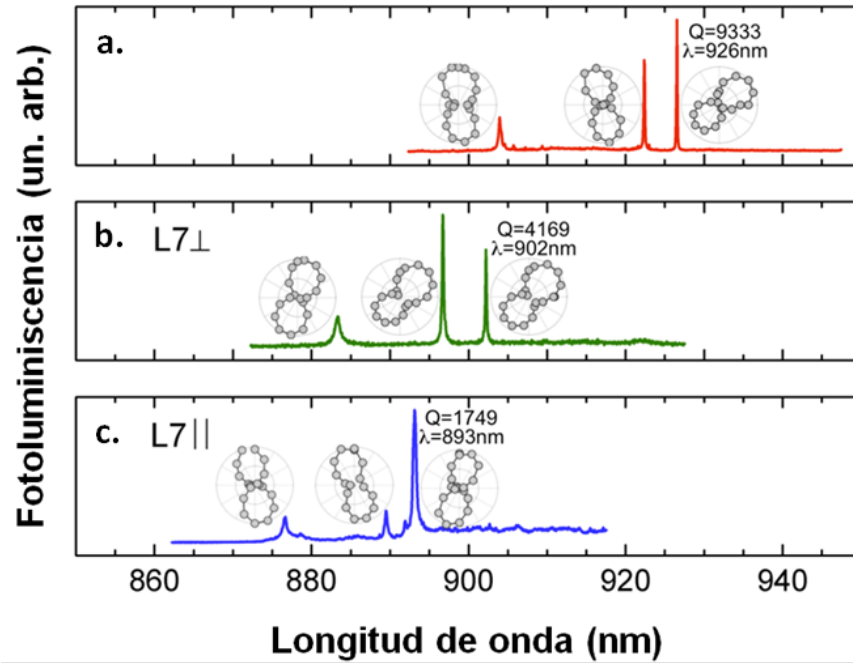


Figura 4.16 Espectros de  $\mu$ PL correspondientes a una microcavidad de cristal fotónico estándar L7 y microcavidades recrecidas ( $L7_{\perp}$  y  $L7_{\parallel}$ ). Se indica el factor de calidad y posición espectral del modo fundamental en cada caso. Se incluye junto a cada modo el diagrama de polarización correspondiente. Figura tomada y adaptada de la memoria de tesis del Dr. Iván Prieto [1].

La Figura 4.16 presenta el espectro de  $\mu$ PL de un conjunto de microcavidades fabricadas con idénticos parámetros de fabricación: una microcavidad estándar de referencia ( $L7$ ) y dos microcavidades recrecidas ( $L7_{\perp}$  y  $L7_{\parallel}$ ). Ambas microcavidades recrecidas presentan un espectro con resonancias que replican bien la estructura modal típica de una cavidad tipo L7, como la cavidad de referencia presentada en 4.16.a, lo que indica un confinamiento óptico efectivo en las estructuras recrecidas. Los factores de calidad  $Q$  del modo fundamental medidos son 9333 en la microcavidad de referencia y, 4169 y 1749 en las microcavidades recrecidas  $L7_{\perp}$  y  $L7_{\parallel}$ , respectivamente, presentadas en 4.16.b y 4.16.c. Además los modos fotónicos presentan polarización lineal (ver diagramas de polarización incluidos junto a cada modo en la Figura 4.16) como es esperado en cavidades tipo Ln [56,57].

El estudio estadístico de la posición espectral del modo fundamental en las microcavidades recrecidas muestra un desplazamiento modal hacia el azul respecto a la posición del modo fundamental en las microcavidades estándar L7 de referencia de  $26 \pm 6$  nm en el caso de las microcavidades  $L7_{\perp}$  y de  $45 \pm 13$  nm en el caso de las microcavidades  $L7_{\parallel}$ . Este estudio estadístico muestra que el factor  $Q$  se preserva en un

36% en promedio para las microcavidades  $L7_{\perp}$  y un 15% en promedio para las microcavidades  $L7_{\parallel}$ . La configuración perpendicular es más robusta frente a la distorsión de la red fotónica introducida durante el recrecimiento epitaxial y permite preservar en mayor medida el confinamiento óptico de las microcavidades, presentando mayores factores de calidad  $Q$ . En este caso se han medido valores de factor de calidad de hasta  $Q \sim 5000$ .

Los resultados presentados demuestran que microcavidades ópticas de cristal fotónico obtenidas mediante un proceso de recrecimiento epitaxial preservan una estructura modal análoga a la de microcavidades estándar y que es posible obtener altos factores de calidad ( $Q \sim 5000$ ).

Para analizar cualitativamente los resultados obtenidos y evaluar el impacto de la modificación de la geometría del cristal fotónico en las propiedades de confinamiento óptico de las microcavidades recrecidas se realizó un estudio teórico mediante simulaciones tridimensionales en diferencias finitas en dominio temporal (3D-FDTD, *three dimensional finite differences in time domain*) [58]. Estas simulaciones fueron realizadas por el Dr. Iván Prieto empleando software Lumerical [42]. Para la modelización de la forma de los agujeros que componen el cristal fotónico tras el proceso de recrecimiento epitaxial se emplearon imágenes AFM de alta resolución (área máxima  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $1024 \times 1204$  pixel) adquiridas con bajas velocidades de barrido y control de fase como las presentadas en la Figura 4.10. A partir de los distintos parámetros geométricos extraídos de estas imágenes se estableció un modelo de agujero que pudiera ser implementado en el software Lumerical [42] para las simulaciones 3D-FDTD.

La Figura 4.17.a presenta una imagen AFM de alta resolución de un agujero de cristal fotónico en detalle. Puede observarse el desarrollo de facetas en su interior [46]. La Figura 4.17.b presenta modelo de agujero empleado en las simulaciones de las microcavidades recrecidas. La parte prefabricada se modeliza como un cilindro circular (radio  $r_b$  y altura  $3h/4$ , donde  $h$  es el espesor total de la membrana recrecida) y la parte recrecida se modeliza con un cono truncado cuya sección evoluciona desde un círculo

(radio  $r_b$ ) hasta una elipse (semieje mayor  $r_E$  y semieje menor  $r_e$ ) en la superficie de la microcavidad, en la que el eje mayor está orientado en la dirección  $[110]$ .

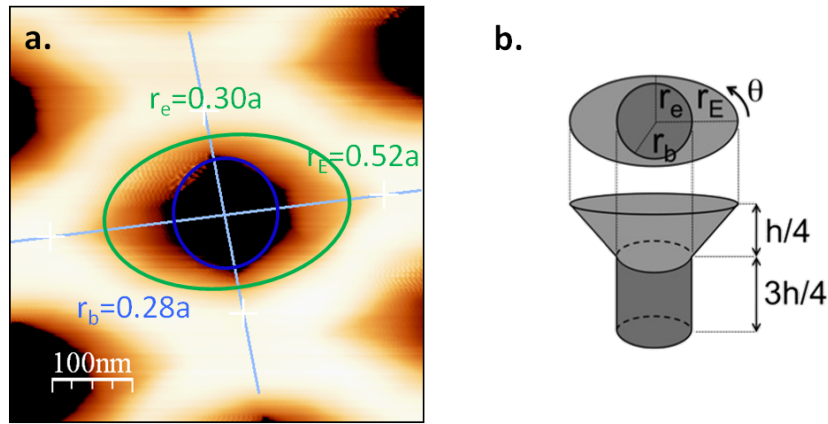


Figura 4.17 Imagen AFM ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) en de un agujero de la red de cristal fotónico de una microcavidad recrecida (a). Modelo de agujero de cristal fotónico empleado en la simulaciones de las microcavidades modificadas (b). En la imagen AFM se indican los parámetros  $r_b$ ,  $r_E$  y  $r_e$  empleados en el modelo de agujero.

Los valores de los semiejes de la elipse se toman a partir de perfiles trazados en la imagen obtenida por AFM en la dirección  $[110]$  ( $r_E$ ) y  $[1\bar{1}0]$  ( $r_e$ ) como la mitad de la distancia entre los puntos en que se produce el cambio de pendiente desde la faceta interior a la superficie plana.

Las simulaciones realizadas permiten calcular el factor de calidad ( $Q$ ) y posición espectral del modo fundamental ( $\lambda$ ) en microcavidades L7 estándar (agujeros cilíndricos ideales) y microcavidades en estructuras recrecidas (agujeros según el modelo mostrado en 4.17.b). Se realizaron simulaciones para microcavidades con diferentes factores de llenado (FF, *filling factor*), que se define como la relación de volumen entre GaAs y aire en la celda unidad del cristal fotónico, y variando el ángulo ( $\theta$ ) entre el eje  $\Gamma K$  y la dirección cristalográfica  $[110]$  de la red de GaAs, dirección paralela al eje mayor de la elipse en el modelo de agujero de cristal fotónico para las estructuras recrecidas.

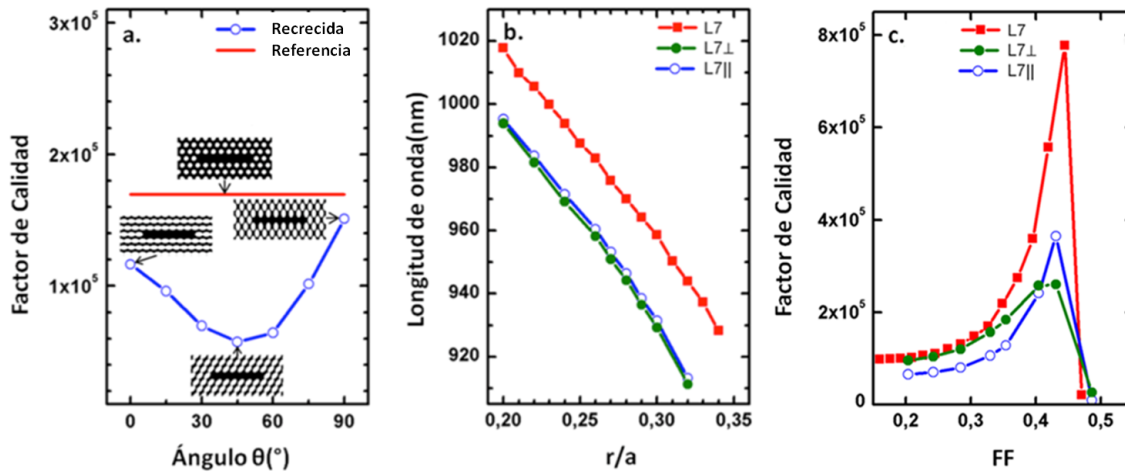


Figura 4.18 Simulaciones 3D-FDTD del comportamiento de microcavidades de cristal fotónico recrecidas. Variación del factor de calidad  $Q$  para cavidades L7 de referencia y cavidades recrecidas en función del ángulo  $\theta$  con un factor de llenado constante ( $FF=0.31$ ) (a). Posición espectral del modo fundamental para cavidades L7 de referencia y cavidades recrecidas para diferentes valores  $r/a$  (b). Variación del factor de calidad  $Q$  para cavidades L7 de referencia y cavidades recrecidas en función del factor de llenado  $FF$  (c). Figura tomada y adaptada de la memoria de tesis del Dr. Iván Prieto [1].

La Figura 4.18.a presenta la variación del factor de calidad  $Q$  con el ángulo  $\theta$  para microcavidades recrecidas. Se observa una reducción del factor de calidad  $Q$  de las microcavidades recrecidas respecto a las microcavidades de referencia. Los valores de  $Q$  máximos se encuentran para  $\theta=0^\circ$  ( $L7_{\parallel}$ ) y  $\theta=90^\circ$  ( $L7_{\perp}$ ), que son los dos casos estudiados experimentalmente. Las estructuras  $L7_{\perp}$  presentan una menor distorsión de la red fotónica que las estructuras  $L7_{\parallel}$  y permiten obtener mayores valores  $Q$ . El menor confinamiento óptico obtenido para  $L7_{\parallel}$  puede ser explicado por el colapso entre agujeros vecinos en la dirección  $[110]$  como resultado de la cinética de crecimiento de GaAs y la menor distancia a primeros vecinos en la dirección  $[110]$  en la red fotónica, lo que da lugar a la formación de canales en la superficie de la red de cristal fotónico en la dirección  $[110]$ .

La Figura 4.18.b presenta la posición espectral  $\lambda$  del modo fundamental calculada para las dos configuraciones estudiadas ( $L7_{\perp}$ ,  $\theta=90^\circ$  y  $L7_{\parallel}$ ,  $\theta=0^\circ$ ) y la microcavidad de referencia ( $L7$ ) para diferentes valores  $r/a$ . Se encuentra un desplazamiento hacia el azul del modo fundamental con valores crecientes  $r/a$  en los tres casos, con un desplazamiento de  $\sim 20$ - $30$  nm entre las estructuras recrecidas y la estructura de referencia. Las simulaciones concuerdan con las medidas experimentales en cuanto al



desplazamiento al azul del modo fundamental en las estructuras recrecidas, pero no muestran la diferencia espectral encontrada experimentalmente entre las dos configuraciones ( $L7_{\perp}$  y  $L7_{\parallel}$ ) estudiadas.

La Figura 4.18.c presenta la variación del factor  $Q$  con el factor de llenado (FF) para las dos configuraciones estudiadas ( $L7_{\perp}$ ,  $\theta=90^{\circ}$  y  $L7_{\parallel}$ ,  $\theta=0^{\circ}$ ) y la microcavidad de referencia ( $L7$ ). El comportamiento es similar en los tres casos. El principal efecto en las microcavidades recrecidas es la reducción del factor  $Q$ , pero se preserva en buena medida para valores pequeños de FF ( $<0.35$ ), especialmente para la configuración perpendicular  $L7_{\perp}$ . Hay que tener en cuenta que la modificación de la forma de los agujeros que componen el cristal fotónico durante el recrecimiento da lugar a un incremento efectivo del factor de llenado, lo que, como se observa en la Figura 4.18.c, provoca un aumento el factor de calidad  $Q$ . Este efecto podría explicar los altos factores de calidad ( $Q \sim 5000$ ) medidos en las microcavidades recrecidas, en las que la red de cristal fotónico está altamente distorsionada.

En resumen, las microcavidades ópticas en las que la red fotónica ha sido distorsionada durante el recrecimiento epitaxial preservan una estructura modal análoga a la de microcavidades estándar. Para una orientación óptima de las microcavidades respecto a la red cristalina de GaAs ( $\Gamma K \perp [110]$ ) se ha obtenido experimentalmente que las microcavidades recrecidas preservan en promedio un 36% del factor de calidad de las microcavidades de referencia, midiéndose factores de calidad de hasta  $Q \sim 5000$ . Estos resultados demuestran la viabilidad de la aproximación abordada para la integración de QDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico bidimensional de forma determinista.

### 4.3. Conclusiones y Trabajo Futuro

En este capítulo se ha desarrollado una aproximación original para la integración de QDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico

bidimensional de forma determinista mediante el uso de litografía de oxidación local por AFM sobre microcavidades ópticas previamente fabricadas. En particular:

- Se ha desarrollado un proceso de limpieza y preparación de estructuras fotónicas compatible con el posterior recrecimiento epitaxial mediante MBE para la obtención de SCQDs.
- Se ha demostrado la fabricación de motivos de óxido mediante litografía de oxidación local AFM en el interior de microcavidades de cristal fotónico en posiciones de máxima probabilidad de acoplamiento entre un QD y el modo fotónico de microcavidad con una precisión de posicionamiento de  $\pm 50\text{nm}$ .
- Se ha obtenido la nucleación selectiva de QDs de InAs en posiciones predefinidas mediante litografía de oxidación local AFM en el interior de microcavidades de cristal fotónico previamente fabricadas. Estos SCQDs son ópticamente activos.
- El recrecimiento epitaxial de las microcavidades de cristal fotónico produce una evolución de la forma de los agujeros de cristal fotónico que distorsiona la red fotónica. El crecimiento pulsado ALMBE a una temperatura  $T_s=450^\circ\text{C}$  produce una menor evolución que el crecimiento MBE a una temperatura  $T_s=490^\circ\text{C}$ .
- El recrecimiento de estructuras fotónicas fabricadas con diferente orientación relativa entre la red de cristal fotónico (eje  $\Gamma\text{K}$ ) y la red cristalina de GaAs muestra:
  - $\Gamma\text{K} \parallel [110]$  - Se produce un solapamiento entre agujeros vecinos que da en la dirección  $[110]$ .
  - $\Gamma\text{K} \perp [110]$  – En esta configuración no se produce el solapamiento entre agujeros vecinos en ninguna dirección.
- Las microcavidades de cristal fotónico obtenidas mediante recrecimiento epitaxial preservan una estructura modal análoga a la de microcavidades estándar, midiéndose factores de calidad de hasta  $Q \sim 5000$ .

La obtención de SCQDs de InAs ópticamente activos en el interior de microcavidades de cristal fotónico previamente fabricadas junto con la medida de altos factores de calidad en microcavidades obtenidas mediante recrecimiento epitaxial demuestra la viabilidad de emplear el recrecimiento de estructuras fotónicas previamente

fabricadas para la integración de forma determinista de QDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico.

Como trabajo futuro, es necesaria la utilización de nanoestructuras con propiedades ópticas optimizadas aplicando los resultados obtenidos en el Capítulo 3 de esta memoria, que han permitido obtener un alto grado de control en la estadística de ocupación y reducir el ensanchamiento espectral de las nanoestructuras. Estos SCQDs deben ser integrados en microcavidades de cristal fotónico adecuadamente diseñadas para realizar una nueva evaluación de la estrategia de fabricación abordada y el desarrollo de dispositivos prácticos basados en el acoplamiento de un QD y un modo fotónico.

#### 4.4. Referencias

- [1] I. Prieto González, Design, fabrication and characterization of photonic crystals for cavity quantum electrodynamics enhanced devices (Universidad Autónoma de Madrid, 2014).
- [2] A. Kiraz, C. Reese, B. Gayral, L. Zhang, W. V. Schoenfeld, B. D. Gerardot, P. M. Petroff, E. L. Hu and A. Imamoglu, Cavity-quantum electrodynamics with quantum dots, *J. Opt. B Quantum Semiclassical Opt.* **5**, 129 (2003).
- [3] A. Beveratos, I. Abram, J.-M. Gérard and I. Robert-Philip, Quantum optics with quantum dots, *Eur. Phys. J. D* **68**, 1–14 (2014).
- [4] S. G. Carter, T. M. Sweeney, M. Kim, C. S. Kim, D. Solenov, S. E. Economou, T. L. Reinecke, L. Yang, ... D. Gammon, Quantum control of a spin qubit coupled to a photonic crystal cavity, *Nat. Photonics* **7**, 329–334 (2013).
- [5] C.-Y. Lu and J.-W. Pan, Quantum optics: Push-button photon entanglement, *Nat. Photonics* **8**, 174–176 (2014).
- [6] K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, S. Fält, E. L. Hu and A. Imamoglu, Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot–cavity system, *Nature* **445**, 896–899 (2007).
- [7] S. Noda, Seeking the Ultimate Nanolaser, *Science* **314**, 260–261 (2006).
- [8] M. Nomura, N. Kumagai, S. Iwamoto, Y. Ota and Y. Arakawa, Laser oscillation in a strongly coupled single-quantum-dot–nanocavity system, *Nat. Phys.* **6**, 279–283 (2010).
- [9] K. J. Vahala, Optical microcavities, *Nature* **424**, 839–846 (2003).
- [10] E. Yablonovitch, Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059–2062 (1987).
- [11] J. G. Rarity and C. Weisbuch, *Microcavities and Photonic Bandgaps: Physics and Applications* (Springer Science & Business Media, 1996).
- [12] L. J. Martínez Rodríguez, Luis, Design, fabrication and characterization of photonic crystals on III-V compounds from classical to quantum light sources (Universidad Autónoma de Madrid, 2009).
- [13] R. Coccioli, M. Boroditsky, K. W. Kim, Y. Rahmat-Samii and E. Yablonovitch, Smallest possible electromagnetic mode volume in a dielectric cavity, *Optoelectron. IEE Proc.* - **145**, 391–397 (1998).
- [14] D. Englund, A. Faraon, I. Fushman, B. Ellis and J. Vučković, Physics and Applications of Quantum Dots in Photonic Crystals, in *Single Semicond. Quantum Dots*, P. Michler, Ed. (Springer Berlin Heidelberg, 2009).
- [15] E. Purcell, Spontaneous emission probabilities at radio frequencies, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
- [16] M. Kaniber, A. Kress, A. Laucht, M. Bichler, R. Meyer, M.-C. Amann and J. J. Finley, Efficient spatial redistribution of quantum dot spontaneous emission from two-dimensional photonic crystals, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061106 (2007).
- [17] H. M. Gibbs, G. Khitrova and S. W. Koch, Exciton-polariton light-semiconductor coupling effects, *Nat. Photonics* **5**, 273–273 (2011).
- [18] M. O. Scully and M. S. Zubairy, *Quantum Optics* (Cambridge University Press, 1997).
- [19] W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M.-E. Pistol, L. Samuelson and L. R. Wallenberg, In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **33**, 423–471 (1996).
- [20] T. Sünner, C. Schneider, M. Strauß, A. Huggenberger, D. Wiener, S. Höfling, M. Kamp and A. Forchel, Scalable fabrication of optical resonators with embedded site-controlled quantum dots, *Opt. Lett.* **33**, 1759–1761 (2008).

- [21] A. Badolato, M. Winger, K. J. Hennessy, E. L. Hu and A. Imamoğlu, Cavity QED effects with single quantum dots, *Comptes Rendus Phys.* **9**, 850–856 (2008).
- [22] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin and D. G. Deppe, Vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity, *Nature* **432**, 200–203 (2004).
- [23] A. Badolato, K. Hennessy, M. Atatüre, J. Dreiser, E. Hu, P. M. Petroff and A. Imamoğlu, Deterministic Coupling of Single Quantum Dots to Single Nanocavity Modes, *Science* **308**, 1158–1161 (2005).
- [24] M. Gschrey, F. Gericke, A. Schübler, R. Schmidt, J.-H. Schulze, T. Heindel, S. Rodt, A. Strittmatter and S. Reitzenstein, In situ electron-beam lithography of deterministic single-quantum-dot mesa-structures using low-temperature cathodoluminescence spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 251113 (2013).
- [25] A. Dousse, J. Suffczyński, R. Braive, A. Miard, A. Lemaître, I. Sagnes, L. Lanco, J. Bloch, ... P. Senellart, Scalable implementation of strongly coupled cavity-quantum dot devices, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 121102 (2009).
- [26] K. H. Lee, F. S. F. Brossard, M. Hadjipanayi, X. Xu, F. Waldermann, A. M. Green, D. N. Sharp, A. J. Turberfield, ... R. A. Taylor, Towards registered single quantum dot photonic devices, *Nanotechnology* **19**, 455307 (2008).
- [27] T. Kojima, K. Kojima, T. Asano and S. Noda, Accurate alignment of a photonic crystal nanocavity with an embedded quantum dot based on optical microscopic photoluminescence imaging, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 011110 (2013).
- [28] A. Imamoğlu, S. Fält, J. Dreiser, G. Fernandez, M. Atatüre, K. Hennessy, A. Badolato and D. Gerace, Coupling quantum dot spins to a photonic crystal nanocavity, *J. Appl. Phys.* **101**, 081602 (2007).
- [29] A. Lyasota, S. Borghardt, C. Jarlov, B. Dwir, P. Gallo, A. Rudra and E. Kapon, Integration of multiple site-controlled pyramidal quantum dot systems with photonic-crystal membrane cavities, *J. Cryst. Growth* **414**, 192–195 (2015).
- [30] J. Tommila, V. V. Belykh, T. V. Hakkarainen, E. Heinonen, N. N. Sibeldin, A. Schramm and M. Guina, Cavity-enhanced single photon emission from site-controlled In(Ga)As quantum dots fabricated using nanoimprint lithography, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 213104 (2014).
- [31] I. Prieto, J. Herranz, Y. Gonzalez, J. Canet-Ferrer, L. Wewior, P. . Postigo, B. Alen, L. Gonzalez, ... J. Martinez-Pastor, Different strategies towards the deterministic coupling of a single Quantum Dot to a photonic crystal cavity mode, in *2011 13th Int. Conf. Transparent Opt. Netw. ICTON*, (2011).
- [32] M. Tello Ruiz, Factores que influyen en la Nanolitografía de oxidación local resolución cinética comparativa y nanofabricación (Universidad Autónoma de Madrid, 2004).
- [33] H. Watanabe and T. Baba, High-efficiency photonic crystal microlaser integrated with a passive waveguide, *Opt. Express* **16**, 2694 (2008).
- [34] A. C. Scofield, S.-H. Kim, J. N. Shapiro, A. Lin, B. Liang, A. Scherer and D. L. Huffaker, Bottom-up Photonic Crystal Lasers, *Nano Lett.* **11**, 5387–5390 (2011).
- [35] G. Subramania, Q. Li, Y.-J. Lee, J. J. Figiel, G. T. Wang and A. J. Fischer, Gallium Nitride Based Logpile Photonic Crystals, *Nano Lett.* **11**, 4591–4596 (2011).
- [36] E. C. Nelson, N. L. Dias, K. P. Bassett, S. N. Dunham, V. Verma, M. Miyake, P. Wiltzius, J. A. Rogers, ... P. V. Braun, Epitaxial growth of three-dimensionally architected optoelectronic devices, *Nat. Mater.* **10**, 676–681 (2011).
- [37] M. Nishimoto, K. Ishizaki, K. Maekawa, K. Kitamura and S. Noda, Air-Hole Retained Growth by Molecular Beam Epitaxy for Fabricating GaAs-Based Photonic-Crystal Lasers, *Appl. Phys. Express* **6**, 042002 (2013).

- [38] M. Nishimoto, K. Ishizaki, K. Maekawa, Y. Liang, K. Kitamura and S. Noda, Fabrication of photonic crystal lasers by MBE air-hole retained growth, *Appl. Phys. Express* **7**, 092703 (2014).
- [39] M. Arita, S. Ishida, S. Kako, S. Iwamoto and Y. Arakawa, AlN air-bridge photonic crystal nanocavities demonstrating high quality factor, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 051106 (2007).
- [40] D. Néel, S. Sergent, M. Mexis, D. Sam-Giao, T. Guillet, C. Brimont, T. Bretnon, F. Semond, ... P. Boucaud, AlN photonic crystal nanocavities realized by epitaxial conformal growth on nanopatterned silicon substrate, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 261106 (2011).
- [41] I. P. González, L. E. M. Camuñez, A. G. Taboada, C. R. Urdiales, J. M. R. Cobián and P. A. P. Resa, Fabrication of high quality factor GaAs/InAsSb photonic crystal microcavities by inductively coupled plasma etching and fast wet etching, *J. Vac. Sci. Technol. B* **32**, 011204 (2014).
- [42] FDTD Solutions | Lumerical's Nanophotonic FDTD Simulation Software, <https://www.lumerical.com/tcad-products/fdtd/>
- [43] G. R. Bell, N. S. Kaijaks, R. J. Dixon and C. F. McConville, Atomic hydrogen cleaning of polar III-V semiconductor surfaces, *Surf. Sci.* **401**, 125–137 (1998).
- [44] F. Briones, L. González and A. Ruiz, Atomic layer molecular beam epitaxy (Almbe) of III-V compounds: Growth modes and applications, *Appl. Phys. A* **49**, 729–737 (1989).
- [45] J. Martín-Sánchez, P. Alonso-González, J. Herranz, Y. González and L. González, Site-controlled lateral arrangements of InAs quantum dots grown on GaAs(001) patterned substrates by atomic force microscopy local oxidation nanolithography, *Nanotechnology* **20**, 125302 (2009).
- [46] S. Koshiba, Y. Nakamura, M. Tsuchiya, H. Noge, H. Kano, Y. Nagamune, T. Noda and H. Sakaki, Surface diffusion processes in molecular beam epitaxial growth of GaAs and AlAs as studied on GaAs (001)-(111)B facet structures, *J. Appl. Phys.* **76**, 4138–4144 (1994).
- [47] H. Heidemeyer, C. Müller and O. G. Schmidt, Highly ordered arrays of In(Ga)As quantum dots on patterned GaAs (0 0 1) substrates, *J. Cryst. Growth* **261**, 444–449 (2004).
- [48] E. Palacios-Lidón, C. Munuera, C. Ocal and J. Colchero, Contrast inversion in non-contact Dynamic Scanning Force Microscopy: What is high and what is low?, *Ultramicroscopy* **110**, 789–800 (2010).
- [49] P. Atkinson, S. Kiravittaya, M. Benyoucef, A. Rastelli and O. G. Schmidt, Site-controlled growth and luminescence of InAs quantum dots using in situ Ga-assisted deoxidation of patterned substrates, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 101908 (2008).
- [50] P. Alonso-González, L. González, D. Fuster, J. Martín-Sánchez and Y. González, Surface Localization of Buried III-V Semiconductor Nanostructures, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 873 (2009).
- [51] J. Skiba-Szymanska, A. Jamil, I. Farrer, M. B. Ward, C. A. Nicoll, D. J. P. Ellis, J. P. Griffiths, D. Anderson, ... A. J. Shields, Narrow emission linewidths of positioned InAs quantum dots grown on pre-patterned GaAs(100) substrates, *Nanotechnology* **22**, 065302 (2011).
- [52] Z. Yuan, J. Haus and K. Sakoda, Eigenmode symmetry for simple cubical lattices and the transmission spectra, *Opt. Express* **3**, 19–27 (1998).
- [53] S. Takayama, H. Kitagawa, Y. Tanaka, T. Asano and S. Noda, Experimental demonstration of complete photonic band gap in two-dimensional photonic crystal slabs, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 061107 (2005).
- [54] L. C. Andreani and D. Gerace, Photonic-crystal slabs with a triangular lattice of triangular holes investigated using a guided-mode expansion method, *Phys. Rev. B* **73**, 235114 (2006).
- [55] I. Prieto, J. Herranz, L. Wewior, Y. González, B. Alén, L. González and P. A. Postigo, High quality factor GaAs-based photonic crystal microcavities by epitaxial re-growth, *Opt. Express* **21**, 31615–31622 (2013).

- [56] S.-H. Kim, G.-H. Kim, S.-K. Kim, H.-G. Park, Y.-H. Lee and S.-B. Kim, Characteristics of a stick waveguide resonator in a two-dimensional photonic crystal slab, *J. Appl. Phys.* **95**, 411–416 (2004).
- [57] L. J. Martinez, B. Alén, I. Prieto, D. Fuster, L. González, Y. González, M. L. Dotor and P. A. Postigo, Room temperature continuous wave operation in a photonic crystal microcavity laser with a single layer of InAs/InP self-assembled quantum wires, *Opt. Express* **17**, 14993–15000 (2009).
- [58] J. M. Llorens, I. Prieto, L. E. Munioz-Camuniez and P. A. Postigo, Analysis of the strong coupling regime of a quantum well in a photonic crystal microcavity and its polarization dependence studied by the finite-difference time-domain method, *J. Opt. Soc. Am. B* **30**, 1222–1231 (2013).





## Capítulo 5 – Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha abordado el desarrollo de un proceso tecnológico de fabricación de puntos cuánticos con control en su lugar de formación (SCQDs) de InAs sobre sustratos de GaAs(001). El crecimiento de estas nanoestructuras se ha llevado a cabo mediante epitaxia por haces moleculares (MBE) sobre sustratos grabados fabricados mediante litografía de oxidación local por microscopia de fuerzas atómicas (AFM). La optimización de las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas y el control del proceso de nucleación, así como la compatibilidad del proceso con la integración en microcavidades ópticas de cristal fotónico son objetivos principales del trabajo. En paralelo al trabajo de desarrollo de un proceso de fabricación de SCQDs de InAs se ha abordado una estrategia de integración de modo determinista de estas nanoestructuras en microcavidades ópticas de cristal fotónico mediante recrecimiento epitaxial.

Se ha establecido un proceso de crecimiento de SCQDs con un alto grado de control de la estadística de ocupación y mejoradas propiedades ópticas. Del trabajo expuesto se puede concluir:

- Es necesario un ataque químico selectivo *ex situ* de los óxidos fabricados mediante HF para obtener de manera reproducible patrones de nanoagujeros libres de óxido.
- El tratamiento de desorción del óxido superficial mediante H atómico durante 30 minutos a  $T_S=450^\circ\text{C}$  y el tratamiento térmico de la intercara a  $T_S=530^\circ\text{C}$  prácticamente preserva la geometría de los nanoagujeros fabricados.
- El control de la cinética de crecimiento es esencial para controlar la estadística de ocupación en el crecimiento de SCQDs en sustratos grabados. El crecimiento de nanoestructuras de InAs como semilla de nucleación en la intercara de

recrecimiento bajo los parámetros de crecimiento óptimos determinados en el estudio del proceso de nucleación de InAs ( $T_s=510^\circ\text{C}$  y  $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ ) permite obtener la nucleación de un único SCQDs por posición del grabado. Se ha obtenido una tasa de ocupación del 91% con una tasa de ocupación simple del 88% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{ox}=50\text{-}120\text{nm}$ .

- La selectividad de la nucleación y la estadística de ocupación de la capa semilla se preserva en la capa activa cuando el espesor de la capa espaciadora es de 15nm, obteniendo una tasa de ocupación simple del 89% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{ox}=50\text{-}100\text{nm}$ .
- Se han obtenido SCQDs de InAs localizados a 15nm de la intercara de recrecimiento con un valor medio de anchura espectral de línea de  $156\mu\text{eV}$  y manteniendo simultáneamente una tasa de ocupación simple del 89% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{ox}=50\text{-}100\text{nm}$  utilizando la aproximación de capa semilla de nucleación y con un tratamiento térmico de la intercara de recrecimiento a una temperatura  $T_s=530^\circ\text{C}$ .
- Se han obtenido SCQDs de InAs localizados a 30nm de la intercara de recrecimiento con un valor medio de anchura espectral de línea de  $304\mu\text{eV}$  y una tasa de ocupación del 50%, siendo la tasa de ocupación simple del 29% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{ox}=75\text{-}115\text{nm}$ , empleando capas *buffer* de GaAs crecidas mediante ALMBE a una temperatura de  $T_s=450^\circ\text{C}$ .
- A partir de los resultados obtenidos puede afirmarse que la temperatura máxima a la que se expone la intercara de recrecimiento es un parámetro más determinante en la reducción de los efectos de ensanchamiento espectral de los SCQDs de InAs que la distancia a la intercara de recrecimiento.

La capacidad de abordar simultáneamente la optimización de las propiedades ópticas y la estadística de ocupación en el crecimiento de SCQDs muestra la relevancia del proceso de fabricación de SCQDs de InAs desarrollado en este trabajo. El proceso además presenta margen de mejora de las propiedades ópticas de SCQDs por medio, bien del uso de ciclos térmicos de la intercara de recrecimiento a mayor temperatura que la empleada, bien mediante la inserción de capas barrera de AlGaAs. Los

resultados obtenidos son trasladables a diferentes aproximaciones para el crecimiento de SCQDs mediante MBE reportadas en la literatura científica.

Se ha estudiado la integración de forma determinista de SCQDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico bidimensional en una aproximación original mediante el uso de litografía de oxidación local por AFM sobre microcavidades de cristal fotónico bidimensional previamente fabricadas:

- Se ha desarrollado un proceso de limpieza y preparación de estructuras fotónicas compatible con el posterior recrecimiento epitaxial mediante MBE para la obtención de SCQDs.
- Se ha demostrado la fabricación de motivos de óxido mediante litografía de oxidación local AFM en el interior de microcavidades de cristal fotónico en posiciones de máxima probabilidad de acoplamiento entre un QD y el modo fotónico de microcavidad con una precisión de posicionamiento de  $\pm 50\text{nm}$ .
- Se ha obtenido la nucleación selectiva de QDs de InAs en posiciones predefinidas mediante litografía de oxidación local AFM en el interior de microcavidades de cristal fotónico previamente fabricadas. Estos SCQDs son ópticamente activos.
- El recrecimiento epitaxial de las microcavidades de cristal fotónico produce una evolución de la forma de los agujeros de cristal fotónico que distorsiona la red fotónica. El crecimiento pulsado ALMBE a una temperatura  $T_S=450^\circ\text{C}$  produce una menor evolución que el crecimiento MBE a una temperatura  $T_S=490^\circ\text{C}$ .
- El recrecimiento de estructuras fotónicas fabricadas con diferente orientación relativa entre la red de cristal fotónico (eje  $\Gamma\text{K}$ ) y la red cristalina de GaAs muestra:
  - $\Gamma\text{K} \parallel [110]$  - Se produce un solapamiento entre agujeros vecinos que da en la dirección  $[110]$ .
  - $\Gamma\text{K} \perp [110]$  – En esta configuración no se produce el solapamiento entre agujeros vecinos en ninguna dirección.

- Las microcavidades de cristal fotónico obtenidas mediante recrecimiento epitaxial preservan una estructura modal análoga a la de microcavidades estándar, midiéndose factores de calidad de hasta  $Q \sim 5000$ .

La obtención de SCQDs de InAs ópticamente activos en el interior de microcavidades de cristal fotónico previamente fabricadas junto con la medida de altos factores de calidad en microcavidades obtenidas mediante recrecimiento epitaxial demuestra la viabilidad de emplear el recrecimiento de estructuras fotónicas previamente fabricadas para la integración de forma determinista de QDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico.

# Lista de abreviaturas, acrónimos y símbolos

<b>AAO</b>	Oxidación anódica de Aluminio – <i>Aluminium anodic oxidation</i>
<b>AFM</b>	Microscopia de fuerzas atómicas – <i>Atomic Force microscopy</i>
<b>AM-AFM</b>	AFM en modulación de amplitud- <i>Amplitude modulation AFM</i>
<b>BEP</b>	Presión equivalente de haz - <i>Beam equivalent pressure</i>
<b>cQED</b>	Electrodinámica cuántica en cavidad – <i>Cavity Quantum ElectroDynamics</i>
<b>EBL</b>	Litografía por haz de electrones – <i>Electron beam lithography</i>
<b>FCC</b>	(Red) Cúbica centrada en las caras - <i>Face Centered Cubic</i>
<b>F<sub>eq</sub></b>	Flujo equivalente (expresado en ML/s)
<b>FIB</b>	Haz focalizado de iones – <i>Focused Ion Beam</i>
<b>FM-AFM</b>	AFM en modulación de frecuencia- <i>Frequency modulation AFM</i>
<b>F<sub>p</sub></b>	Factor de Purcell
<b>FSS</b>	Desdoblamiento de estructura fina – <i>Fine structure splitting</i>
<b>FvdM</b>	Frank-van der Merwe
<b>FWHM</b>	Anchura a media altura – <i>Full width at half maximum</i>
<b>h<sub>ox</sub></b>	Altura de óxido
<b>I<sub>PL</sub></b>	Intensidad de Fotoluminiscencia
<b>LIL</b>	Litografía por interferencia láser – <i>Laser interference lithography</i>
<b>MBE</b>	Epitaxia por haces moleculares – <i>Molecular Beam Epitaxy</i>
<b>ML</b>	Monocapa - <i>Monolayer</i>
<b>MOCVD</b>	Deposición química en fase vapor por metal-orgánicos - Metal <i>Organic Chemical Vapour Deposition</i>
<b>n</b>	Número de ocupación
<b>NIL</b>	Litografía por nanoimpresión – <i>Nanoimprint lithography</i>
<b>P<sub>exc</sub></b>	Potencia de excitación (Fotoluminiscencia)
<b>PL</b>	Fotoluminiscencia - <i>PhotoLuminiscence</i>
<b>QD</b>	Punto cuántico – <i>Quantum Dot</i>
<b>QW</b>	Pozo cuántico – <i>Quantum Well</i>
<b>QWr</b>	Hilo cuántico – <i>Quantum Wire</i>
<b>r<sub>g</sub></b>	Velocidad de crecimiento – <i>Growth rate</i>
<b>RHEED</b>	Difracción de electrones reflejados de alta energía – <i>Reflection high energy electron diffraction</i>
<b>RIBE</b>	Ataque reactivo por haz de iones - Reactive Ion Beam Etching
<b>RIE</b>	Ataque reactivo por iones - <i>Reactive ion etching</i>
<b>rms</b>	(Rugosidad) cuadrática media - <i>root mean square</i>
<b>r<sub>ox</sub></b>	Radio de óxido
<b>r<sub>ox</sub></b>	Radio de óxido
<b>SAQD</b>	Punto cuántico autoensamblado – <i>Self-Assembled Quantum Dot</i>
<b>SCQD</b>	Punto cuántico con control en posición – <i>Site Controlled Quantum Dot</i>
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido – <i>Scanning electron microscopy</i>
<b>SK</b>	Stranski-Krastanov
<b>SPM</b>	Microscopia de sonda de barrido- <i>Scanning Probe Microscopy</i>

---

<b><math>t_{ox}</math></b>	Tiempo de oxidación
<b><math>T_s</math></b>	Temperatura de sustrato
<b>UHV</b>	Ultra alto vacío - <i>Ultra High Vacuum</i>
<b><math>Vol_{ox}</math></b>	Volumen de óxido
<b><math>V_{ox}</math></b>	Voltaje de oxidación
<b>VW</b>	Volmer-Weber
<b>X</b>	Excitón neutro
<b><math>X^-</math></b>	Trión negativo
<b><math>X^+</math></b>	Trión positivo
<b>XX</b>	Biexcitón neutro
<b><math>\epsilon</math></b>	Desacoplo de red
<b><math>\theta_c</math></b>	Espesor crítico (de formación de SAQDs de InAs)
<b><math>\lambda_B</math></b>	Longitud de onda de De Broglie
<b><math>Q</math></b>	Factor de calidad
<b><math>\kappa</math></b>	Curvatura superficial
<b><math>\mu</math></b>	Potencial químico superficial

---

## Lista de figuras

<b>Figura 1.1</b> Anchura de banda prohibida ( <i>Bandgap energy</i> ) en función del parámetro de red ( <i>Lattice parameter</i> ) para semiconductores de las familias IV, III-V y II-VI. Las líneas que unen pares de compuestos representan las aleaciones ternarias. ....	3
<b>Figura 1.2</b> Representación esquemática de un pozo cuántico (QW) con un alineamiento de bandas tipo I.....	4
<b>Figura 1.3</b> Representación esquemática de la densidad de estados en función de la energía para un material semiconductor masivo ( <i>bulk</i> ), un pozo cuántico ( <i>quantum well</i> ), un hilo cuántico ( <i>quantum wire</i> ) y un punto cuántico ( <i>quantum dot</i> ). Figura tomada y adaptada de la memoria de tesis del Dr. Alfonso González Taboada [7]. ....	5
<b>Figura 1.4</b> Representación esquemática del potencial de confinamiento armónico y niveles de energía en un QD de forma lenticular. Figura tomada y adaptada de la memoria de tesis del Dr. Alfonso González Taboada [7].....	8
<b>Figura 1.5</b> Representación esquemática de los modos de crecimiento Frank-van der Merwe, Volmer-Werner y Stranski-Krastanov en heteroepitaxia. ....	10
<b>Figura 1.6</b> Imagen AFM tridimensional de puntos cuánticos autoensamblados de InAs en GaAs(001) (a) y puntos cuánticos con control en posición de InAs crecidos en un sustrato grabado de GaAs(001) (b). ....	12
<b>Figura 1.7</b> Representación esquemática de las etapas principales de un proceso genérico de crecimiento en un sustrato grabado para la obtención de SCQDs. ....	13
<b>Figura 1.8</b> Representación esquemática de las principales etapas de fabricación de SCQDs de InAs. Se muestra esquemáticamente la fabricación de sustratos grabados mediante litografía de oxidación local por AFM (a), la preparación de estos sustratos grabados (b) y el crecimiento de epitaxial mediante MBE de SCQDs de InAs sobre GaAs(c).....	19
<b>Figura 1.9</b> Representación esquemática de la estrategia de integración de un InAs SCQDs en microcavidades ópticas de cristal fotónico estudiada en este trabajo de tesis. Se muestra esquemáticamente la epitaxia inicial de partida (a), sobre la que se fabrican microcavidades ópticas de cristal fotónico (b), la etapa de litografía de oxidación local AFM (c) en que se definen las posiciones de formación de SCQDs de InAs y el recrecimiento epitaxial de la estructura (d). 20	
<b>Figura 2.1</b> Esquema del interior de un reactor MBE durante el crecimiento epitaxial de un semiconductor compuesto III-V. Se muestran las células de efusión de los elementos del grupo III, grupo V y dopantes, con los filamentos de caldeo, termopares y pantallas. El sustrato se sitúa en el horno, que cuenta con el filamento de caldeo y el termopar para el control de temperatura. El sistema RHEED consta de un cañón de electrones y una pantalla fosforescente para observar el patrón de difracción de la superficie de la muestra.....	29
<b>Figura 2.2</b> Esquema de los equipos de epitaxia MBE2 y MBE3 en el IMM-CSIC. ....	31

<b>Figura 2.3</b> Representación esquemática de la cinética de crecimiento de GaAs(001) por MBE con Ga y As <sub>4</sub> , según el modelo de Foxon y Joyce. Figura adaptada de la referencia [16].	34
<b>Figura 2.4</b> Celda unidad de las fases más importantes de las reconstrucciones (2x4) y c(4x4) de la superficie GaAs (001). Figura adaptada de la referencia [25].	35
<b>Figura 2.5</b> Construcción geométrica del patrón de difracción RHEED. Los electrones inciden en la muestra con un vector de onda $\vec{k}_i$ y son dispersados en la superficie con vectores de onda $\vec{k}$ . La condición de difracción se satisface en los puntos de intersección de la esfera de Ewald con la barras de la red recíproca. Figura tomada de la memoria de tesis doctoral de Dr. Javier Martín Sánchez [28], a partir de referencia [27].	36
<b>Figura 2.6</b> Representación esquemática de la oscilación del haz especular del patrón de difracción RHEED en el crecimiento epitaxial de 1ML. Estas oscilaciones constituyen el método más habitual para la medida de las velocidades de crecimiento en MBE. Figura tomada de la memoria de tesis doctoral de Javier Martín Sánchez [28].	37
<b>Figura 2.7</b> Calibrado de Ga. Se muestran las oscilaciones de la intensidad del haz especular RHEED ( $I_{00}$ ) en las condiciones típicas de calibración (a) y la curva de calibrado de la célula de Ga del equipo MBE2 (b).	39
<b>Figura 2.8</b> Calibrado de In. Patrón de difracción RHEED en el azimut [110] correspondiente a una superficie GaAs(001)-2x4 (a) y patrón de difracción tridimensional observado tras la formación de QDs (b). Imagen adaptada de la tesis doctoral del Dr. Javier Martín Sánchez [28].	40
<b>Figura 2.9</b> Velocidad de crecimiento de As en función de la temperatura de sustrato para diferentes presiones de As <sub>4</sub> . Datos experimentales extraídos de la referencia [32] (a) y datos experimentales obtenidos en IMM-CSIC (b).	41
<b>Figura 2.10</b> Calibrado As. Se muestran las oscilaciones de la intensidad del haz especular RHEED ( $I_{00}$ ) en las condiciones típicas de calibración (a) y las curvas de calibración de la célula de As <sub>4</sub> (b,c).	42
<b>Figura 2.11</b> Esquema básico del principio de funcionamiento de un equipo de microscopía de fuerzas atómicas (AFM).	45
<b>Figura 2.12</b> Curva experimental, adquirida en el sistema AFM en IMM-CSIC empleado en este trabajo de tesis, de la variación de la amplitud de oscilación normalizada $A/A_0$ con la distancia punta-muestra. Se observa un salto de la amplitud de oscilación entre las ramas de alta y baja amplitud de oscilación (P). Figura adaptada de la memoria de tesis doctoral del Dr. Javier Martín-Sánchez [28].	48
<b>Figura 2.13</b> Representación esquemática del efecto de convolución de la punta de un sistema de AFM en medidas topográficas con distintos motivos geométricos.	49
<b>Figura 2.14</b> Esquema del proceso de oxidación local. Un pulso de voltaje aplicado entre punta y muestra induce la formación de un menisco de agua a partir de las monocapas presentes sobre la punta y la superficie. El menisco funciona como celda electroquímica nanométrica en la que se genera óxido en la muestra.	50



<b>Figura 2.15</b> Diagrama esquemático del montaje un microscopio confocal, mostrando el principio de operación y el efecto de seccionamiento óptico. ....	55
<b>Figura 2.16</b> Esquema del montaje experimental de $\mu$ PL confocal. ....	57
<b>Figura 2.17</b> Diagrama de los procesos principales involucrados en un experimento de microfotoluminiscencia $\mu$ PL en un punto cuántico QD.....	58
<b>Figura 2.18</b> Representación esquemática de las configuraciones de portadores de excitón, trión y biexcitón en un QD.....	59
<b>Figura 3.1</b> Esquema de los escalones atómicos tipo A y escalones tipo B en la superficie GaAs(001) estabilizada en As. Los escalones tipo A están terminados en átomos de Ga y los escalones tipo B en átomos de As. Figura adaptada de la referencia [24]. ....	72
<b>Figura 3.2</b> Imágenes AFM ( $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie de GaAs(001) de un sustrato comercial <i>Epi-Ready™</i> (a), un sustrato epitaxial (b) y un sustrato epitaxial tras el tratamiento de preparación (c). ....	81
<b>Figura 3.3</b> Altura de óxido $h_{\text{OX}}$ (a) radio de óxido $r_{\text{OX}}$ (b) y volumen de óxido $\text{Vol}_{\text{OX}}$ (c) para motivos de óxido fabricados con $V_{\text{ox}}=17.5\text{V}$ y diferentes tiempos de oxidación ( $t_{\text{ox}}=50\text{-}5000\text{ms}$ ). Los valores representados corresponden a promedios obtenidos sobre 5 óxidos para cada condición de oxidación, las barras de error representan la desviación estándar. Se incluye un esquema de los parámetros geométricos (d) de los óxidos representados en a, b y c. ....	83
<b>Figura 3.4</b> Imágenes AFM de un patrón de $7 \times 7$ motivos de óxido (a) y el correspondiente patrón de nanoagujeros obtenido tras la eliminación selectiva de los óxidos fabricados (b). Se incluyen imágenes AFM en detalle y perfiles de un óxido (c, d) y un nanoagujero (e, f). Se indican los parámetros geométricos empleados para su caracterización: $h_{\text{OX}}$ y $r_{\text{OX}}$ y d y r.....	85
<b>Figura 3.5</b> Imágenes tomadas en el microscopio óptico del equipo AFM de las líneas de referencia fabricadas mediante un <i>scribber</i> en la superficie de la muestra (a) y la micropalanca en la región delimitada por las líneas de referencia durante la fabricación de un patrón mediante litografía de oxidación local AFM (b). ....	87
<b>Figura 3.6</b> Imagen tomada en el microscopio óptico del equipo AFM de una de las cuadrículas metálicas fabricadas para la localización de las matrices de SCQDs en el equipo de caracterización óptica por $\mu$ PL. El tamaño total de la estructura es de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . En la imagen también se muestran las líneas de referencia fabricadas con el <i>scribber</i> . ....	89
<b>Figura 3.7</b> Imágenes AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) de un sustrato <i>Epi-Ready™</i> tras la desorción del óxido nativo mediante un tratamiento con H atómico (a) y tras la desorción térmica convencional (b). ....	93
<b>Figura 3.8</b> Imágenes AFM ( $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) de un patrón de $3 \times 3$ motivos de óxido (a), del correspondiente patrón de nanoagujeros obtenido tras el tratamiento <i>in situ</i> con H atómico (b), de $3 \times 3$ nanoagujeros resultantes tras el crecimiento de la capa <i>buffer</i> de GaAs de 15nm de espesor (c) y las nanoestructuras de InAs obtenidas tras depositar 1.5ML de InAs(d).....	96

- Figura 3.9** Imágenes AFM ( $380 \times 380 \text{ nm}^2$ ) de un motivo del grabado resultante tras el tratamiento de desorción *in situ* mediante H atómico (a), de un motivo del grabado tras el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs (b) y de una nanoestructura de InAs obtenida en una de las posiciones del grabado (c). En la parte inferior se incluyen los perfiles (d-f) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul) (indicados con líneas discontinuas en las imágenes). ...97
- Figura 3.10** Imágenes AFM ( $3.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ ) de líneas de óxido orientadas aproximadamente en las direcciones cristalográficas principales  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$  fabricadas mediante litografía de oxidación local AFM (a) y correspondientes motivos resultantes tras la desorción *in situ* del óxido y el crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15nm espesor (b). .....98
- Figura 3.11** Imágenes AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) de líneas de óxido fabricadas mediante litografía de oxidación local AFM de diferente longitud orientadas aproximadamente en la dirección  $110$  (a) y en la dirección  $[1\bar{1}0]$  (b) y nanoestructuras de InAs obtenidas en los motivos correspondientes (c,d). En la parte inferior se muestra en detalle (en imágenes AFM tridimensionales) las nanoestructuras obtenidas en dos líneas orientadas en la dirección  $110$  (e) y  $[1\bar{1}0]$  (f). .....100
- Figura 3.12** Imágenes AFM (a,b:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  c:  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ ) de un patrón de motivos de óxido (a), de las nanoestructuras obtenidas en la muestra descubierta (b) y de las nanoestructuras obtenidas en la superficie de la capa de recubrimiento de la muestra que será caracterizada mediante  $\mu\text{PL}$  (c). .....102
- Figura 3.13** Caracterización óptica de SCQDs de InAs. Mapa de  $\mu\text{PL}$  de una región de  $4 \times 5$  motivos del grabado del sustrato (a) y espectro de  $\mu\text{PL}$  con potencia de excitación ( $P_{\text{exc}}$ ) creciente de un SCQD de InAs (b). .....103
- Figura 3.14** Caracterización óptica de SCQDs de InAs obtenidos en sustratos grabados mediante litografía de oxidación local AFM con una capa *buffer* de 15nm de espesor. Se presentan datos de energía de emisión (a), tiempo de vida (b) y anchura de línea FWHM (c). .....104
- Figura 3.15** Imágenes AFM ( $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) de tres muestras en las que se ha crecido una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor y 1.5ML de InAs bajo mismas condiciones nominales de crecimiento. Se emplea la misma escala de color en las tres imágenes. ....106
- Figura 3.16** Imágenes AFM (a:  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , b:  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ ) mostrando  $3 \times 3$  motivos (a) y un motivo en detalle (b) de un patrón de nanoagujeros en los que la eliminación *in situ* de los óxidos fabricados no se ha completado en el tratamiento aplicado. Se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en la imagen b en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul)). .....107
- Figura 3.17** Imágenes AFM ( $380 \times 380 \text{ nm}^2$ ) de un mismo motivo grabado tras el ataque químico *ex situ* con HF (a) y el tratamiento *in situ* con H atómico durante 30 min a  $T_s = 450^\circ\text{C}$  (b). Se emplea la misma escala de color en ambas imágenes. En la parte inferior se incluyen los perfiles obtenidos en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[1\bar{1}0]$  (azul). El perfil del óxido original (negro) se incluye como referencia en el ataque *ex situ* y los perfiles tras el ataque químico (negro discontinuo) se incluyen como referencia en el tratamiento *in situ*. .....111
- Figura 3.18** Imágenes AFM (a-c:  $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ , d-f:  $600 \times 600 \text{ nm}^2$ ) de motivos resultantes tras el calentamiento hasta la temperatura  $T_s$  de crecimiento de InAs para las tres temperaturas

estudiadas:  $T_s=490^\circ\text{C}$  (a, d)  $T_s=510^\circ\text{C}$  (b, e) y  $T_s=530^\circ\text{C}$  (c, f). Los motivos presentados en detalle corresponden a óxidos de partida de similar geometría ( $h_{ox}\approx 13\text{nm}$   $r_{ox}\approx 75\text{nm}$ ). En la fila inferior se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en las imágenes d-f) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (azul) (g-i). El perfil del óxido original (negro sólido) y del negativo del óxido (negro discontinuo) se incluyen como referencia. ....114

**Figura 3.19** Imágenes AFM (a-c:  $3.5\times 3.5\mu\text{m}^2$ , d-f:  $800\times 800\text{nm}^2$ ) de nanoestructuras obtenidas tras el crecimiento de InAs para las tres temperaturas estudiadas:  $T_s=490^\circ\text{C}$  (a, d)  $T_s=510^\circ\text{C}$  (b, e) y  $T_s=530^\circ\text{C}$  (c, f). Los motivos presentados en detalle corresponden a óxidos de partida de similar geometría ( $h_{ox}\approx 14.5\text{nm}$   $r_{ox}\approx 75\text{nm}$ ). En la fila inferior (g-i) se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en las imágenes d-f) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (azul). El perfil del óxido original (negro sólido) y del negativo del óxido (negro discontinuo) se incluyen como referencia.....117

**Figura 3.20** Probabilidad de obtención (%) de distintos números de ocupación (n) por posición del patrón para las temperaturas de sustrato  $T_s=490^\circ\text{C}$  y  $T_s=510^\circ\text{C}$ . ....118

**Figura 3.21** Imágenes AFM (a-c:  $4\times 4\mu\text{m}^2$ , d-f:  $800\times 800\text{nm}^2$ ) de nanoestructuras obtenidas tras el crecimiento de InAs para los tres flujos de  $\text{As}_4$  estudiados:  $F_{eq}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$  (a, d)  $F_{eq}(\text{As})=2\text{ML/s}$  (b, e) y  $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  (c, f). Los motivos presentados en detalle corresponden a óxidos de partida de similar geometría ( $h_{ox}\approx 14.5\text{nm}$   $r_{ox}\approx 75\text{nm}$ ). En la fila inferior (g-i) se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en las imágenes d-f) en las direcciones  $[110]$  (rojo) y  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (azul). El perfil del óxido original (negro sólido) y del negativo del óxido (negro discontinuo) se incluyen como referencia.....121

**Figura 3.22** Probabilidad de obtención de distintos números de ocupación (n) por posición del patrón para las tres presiones de  $\text{As}_4$  estudiadas:  $F_{eq}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$ ,  $F_{eq}(\text{As})=2\text{ML/s}$   $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  para un conjunto de motivos  $r_{ox}=50\text{-}120\text{nm}$  (a). Diagrama de barras de la ocupación para tres subconjuntos de motivos ( $r_{ox}=70\text{-}80\text{nm}$ ,  $r_{ox}=80\text{-}90\text{nm}$ ,  $r_{ox}=90\text{-}100\text{nm}$ ,) para las tres presiones de  $\text{As}_4$  estudiadas (b). ....123

**Figura 3.23** Representación esquemática del proceso de crecimiento de SCQDs de InAs estudiado: una primera capa de SCQDs es crecida directamente en la intercara de recrecimiento (a) y se emplea como semilla de nucleación de una segunda capa activa de SCQDs (c) separada de la intercara de recrecimiento por una capa espaciadora de GaAs (b). 126

**Figura 3.24** Imágenes AFM ( $4\times 4\mu\text{m}^2$ ) de nanoestructuras con control en posición de InAs obtenidas en la capa semilla (a,c) y la capa apilada (b,d) para los dos flujos de  $\text{As}_4$ :  $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  y  $F_{eq}(\text{As})=2\text{ML/s}$ . En el caso de la capa apilada, el espesor de la capa espaciadora es de  $15\text{nm}$ . ....127

**Figura 3.25** Probabilidad de obtención (%) de distintos números de ocupación ( $n=0,1,2,3$ ) por posición del patrón en la capa semilla y en la capa apilada para dos condiciones de presión de  $\text{As}_4$   $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  (a-c) y  $F_{eq}(\text{As})=2\text{ML/s}$  (d-f). ....128

**Figura 3.26** Altura de SCQDs obtenidos en la capa apilada en función del tamaño del motivo de óxido de partida. Se presentan datos para motivos con tamaños  $h_{ox}=9\text{-}18\text{nm}$  y  $r_{ox}=50\text{-}100\text{nm}$  .....130

<b>Figura 3.27</b> Imagen AFM de la muestra con la capa de nanoestructuras activas descubierta en la que se pueden observar los SCQDs obtenidos en su superficie (a) y mapa de $\mu$ PL obtenido en esta muestra (b). En la parte inferior se presentan dos mapas de $\mu$ PL obtenidos en la muestra con la capa de nanoestructuras activas recubierta con 125nm de GaAs (c, d).....	133
<b>Figura 3.28</b> Espectros de $\mu$ PL ( $T=4K$ , $P_{exc}=4\mu W$ ) obtenidos en la muestra sin recubrimiento (capa semilla) (a) y en la muestra con capa de recubrimiento (capa activa) (b).....	134
<b>Figura 3.29</b> Caracterización óptica de un SCQDs de InAs (QD1) mediante $\mu$ PL a baja temperatura ( $T=4K$ ). Espectros de $\mu$ PL en función de la potencia de excitación $P_{exc}=0.001-4\mu W$ (a), evolución de la intensidad integrada de $X^-$ , $X$ , $XX$ y $X^+$ en función de la potencia de excitación $P_{exc}$ (b), espectros de $\mu$ PL de $X^-$ , $X$ , $XX$ y $X^+$ obtenidos para dos ángulos de polarización ortogonales (c) y energía de emisión obtenida mediante ajustes lorentzianos de $X^-$ , $X$ , $XX$ y $X^+$ en función del ángulo de polarización (d). ....	136
<b>Figura 3.30</b> Caracterización óptica de un SCQDs de InAs (QD2) mediante $\mu$ PL a baja temperatura ( $T=4K$ ). Espectros de $\mu$ PL en función de la potencia de excitación $P_{exc}=0.03-4\mu W$ (a), evolución de la intensidad integrada de $X^-$ , $XX$ y $X$ en función de la potencia de excitación $P_{exc}$ (b), espectros de $\mu$ PL de $X^-$ , $XX$ y $X$ obtenidos para dos ángulos de polarización ortogonales (c) y energía de emisión obtenida mediante ajustes lorentzianos de $X^-$ , $XX$ y $X$ en función del ángulo de polarización (d).....	137
<b>Figura 3.31</b> Histograma de la energía de emisión medida $T=4K$ , $P_{exc}=12-40nW$ ) en 57 SCQDs de InAs. El valor medio es 1.248eV con una desviación estándar de 23meV. ....	140
<b>Figura 3.32</b> Histograma de la anchura espectral de línea medida $T=4K$ , $P_{exc}=12-40nW$ ) en 57 SCQDs de InAs. El valor de mediana es 146 $\mu$ eV y el valor medio es 156 $\mu$ eV. El <i>inset</i> muestra el espectro que presenta menor anchura de línea registrado (FWHM 64 $\mu$ eV). ....	140
<b>Figura 3.33</b> Imágenes AFM (600x600nm <sup>2</sup> ) de motivos resultantes tras el crecimiento de 30nm de GaAs mediante MBE (a) y ALMBE (b) correspondientes a óxidos de partida de similar geometría ( $h_{ox}\approx 13nm$ $r_{ox}\approx 70nm$ ). Se emplea la misma escala de color en ambas imágenes. En la parte inferior (c-d) se incluyen los perfiles (indicados con líneas discontinuas en las imágenes) en las direcciones [110] (rojo) y [110] (azul). El perfil del óxido original (negro sólido) y del negativo del óxido (negro discontinuo) se incluyen como referencia. ....	144
<b>Figura 3.34</b> Profundidad relativa de los motivos del sustrato tras el crecimiento de capas <i>buffer</i> de GaAs mediante MBE ( $T_s=510^\circ C$ ) y ALMBE ( $T_s=450^\circ C$ ). ....	145
<b>Figura 3.35</b> Imágenes AFM (3.5x3.5 $\mu m^2$ ) mostrando 2x2 posiciones del sustrato grabado tras el crecimiento de 30nm de GaAs mediante ALMBE a $T_s=450^\circ C$ (a) y 1.5ML de InAs (b) sobre una capa <i>buffer</i> de GaAs de 30nm de espesor.....	147
<b>Figura 3.36</b> Probabilidad de obtención (%) de distintos números de ocupación ( $n=0,1,2,3$ ) por posición del patrón sobre sustratos grabados con una capa <i>buffer</i> de GaAs de 30nm. ....	148
<b>Figura 3.37</b> Histograma de energía de emisión del estado fundamental ( $T=4K$ , $P_{exc}=12-40nW$ ) de 32 SCQDs de InAs obtenidos con una capa <i>buffer</i> de GaAs de 30nm de espesor.....	150

**Figura 3.38** Histograma de la anchura espectral de línea medida en 32 SCQDs de InAs. El valor de mediana es 273 $\mu$ eV y el valor medio es 304 $\mu$ eV. El *inset* muestra un espectro representativo de un SCQD obtenido (FWHM 138 $\mu$ eV). .....150

**Figura 4.1** Esquema de la red de cilindros de aire (índice de refracción  $n_1$ ) en una matriz de material semiconductor (índice refracción  $n_2$ ) del cristal fotónico bidimensional (a) y estructura de bandas fotónica de la red (b), tomada de la memoria de tesis doctoral del Dr. Luis Javier Martínez [12]. a es el parámetro de red de la estructura y r el radio de los cilindros de aire. En la estructura de bandas presentada  $r=0.45a$ . .....163

**Figura 4.2** Imágenes SEM (a-c) y AFM (d-f) de los diferentes tipos de microcavidad empleados en la estrategia de integración abordada: H1 (a, d), L3 (b, e) y L7 (c,f).....164

**Figura 4.3** Representación esquemática del sistema constituido por un único QD integrado en una microcavidad de cristal fotónico bidimensional. El modo fotónico ( $\omega_{cav}$ ) se representa mediante la distribución del campo eléctrico del modo fotónico fundamental  $|E(\vec{r})|^2$ . El QD ( $\omega_{QD}$ ) se representa mediante su espectro de emisión. ....165

**Figura 4.4** Representación esquemática de la estrategia de integración de SCQDs en microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional desarrollada en este trabajo. Sobre estructuras fotónicas previamente fabricadas (a-c) se definen mediante litografía de oxidación AFM las posiciones de nucleación preferente para InAs (d). Posteriormente, las estructuras son completadas mediante recrecimiento epitaxial MBE (e,f) hasta el espesor óptimo de la estructura fotónica integrando un SCQD (e) en la posición predefinida por el grabado previo mediante litografía de oxidación AFM (d).....173

**Figura 4.5** Imágenes AFM tridimensionales de las etapas de limpieza de las microcavidades de cristal fotónico bidimensional. Se muestran regiones de agujeros del cristal fotónico tras el proceso de limpieza convencional (a), la limpieza con disolventes orgánicos (b) y la secuencia oxidación y ataque de la superficie de la muestra (c). .....176

**Figura 4.6** Imágenes AFM ( $1.2 \times 1.2 \mu m^2$ ) de la superficie de una región plana entre microcavidades tras el crecimiento epitaxial de 15nm de GaAs a baja temperatura ( $T_5=450^\circ C$ ) y 1.5ML de InAs en una muestra sometida al proceso de limpieza con disolventes orgánicos (a) y una muestra sometida al proceso de limpieza descrito completo (b). .....176

**Figura 4.7** Oxidación local AFM en una microcavidad de cristal fotónico bidimensional: Imagen AFM de una microcavidad tipo L3 antes del proceso de oxidación (a), distribución del campo eléctrico del modo fundamental (calculada mediante simulaciones 3D-FDTD realizadas por el Dr. Iván Prieto empleando software Lumerical [42]) de una microcavidad tipo L3 (b) e imagen AFM de la microcavidad tras el proceso de oxidación (c). .....178

**Figura 4.8** Imagen AFM ( $1.5 \times 1.2 \mu m^2$ ) de una microcavidad de cristal fotónico bidimensional tipo L3 tras crecimiento de una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor y 1.5ML de InAs, en la que se observa la nucleación selectiva de InAs en la posición predefinida en la microcavidad mediante litografía de oxidación local AFM.....181

<b>Figura 4.9</b> Imágenes AFM tridimensionales ( $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$ ) de microcavidades de cristal fotónico bidimensional tipo L3 tras el crecimiento de una capa <i>buffer</i> de GaAs de 15nm de espesor mediante ALMBE, 1.5ML de InAs y una capa de GaAs de 20nm de espesor. Se compara el crecimiento mediante MBE (a) y ALMBE (b) de la capa de recubrimiento. ....	182
<b>Figura 4.10</b> Imágenes AFM tridimensionales de estructuras de cristal fotónico recrecidas mediante ALMBE con diferentes orientaciones relativas entre el eje $\Gamma$ K del cristal fotónico y la dirección cristalográfica $[110]$ de la red cristalina de GaAs: $0^\circ$ (a), $45^\circ$ (b) y $90^\circ$ (c). ....	184
<b>Figura 4.11</b> Mapa de $\mu\text{PL}$ a baja temperatura ( $T=4\text{K}$ , $P_{\text{exc}}=20\mu\text{W}$ ) (a) e imagen SEM (b) de una misma región con 6 microcavidades de cristal fotónico bidimensional recrecidas: 3 microcavidades tipo L3 (L3-3, L3-2, L3-1) y 3 microcavidades tipo H1 (H1-3, H1-2 y H1-1). ....	187
<b>Figura 4.12</b> Espectros de $\mu\text{PL}$ ( $T=4\text{K}$ , $P_{\text{exc}}=4\mu\text{W}$ ) tomados en el interior de las microcavidades mostradas en la Figura 4.11. Se incluyen imágenes AFM tridimensionales de cada microcavidad tomadas después del proceso de recrecimiento. ....	188
<b>Figura 4.13</b> Esquemas de las estructuras base sobre las que fabrican microcavidades de cristal fotónico mediante el proceso estándar (a) y mediante el proceso de recrecimiento epitaxial (b). Se incluyen los espectros de fotoluminiscencia (PL) a baja temperatura ( $T=20\text{K}$ ) de ambas estructuras (c,d). ....	190
<b>Figura 4.14</b> Esquemas de la sección transversal de las microcavidades de cristal fotónico fabricadas mediante el proceso estándar (a) y mediante el proceso de recrecimiento epitaxial (b). ....	191
<b>Figura 4.15</b> Imágenes tridimensionales AFM de estructuras fotónicas recrecidas. Se muestran dos microcavidades con las dos orientaciones relativas a la red cristalina de GaAs estudiadas: $L7_{\parallel}$ (a) y $L7_{\perp}$ (b). ....	192
<b>Figura 4.16</b> Espectro de $\mu\text{PL}$ correspondiente una microcavidad de cristal fotónico estándar $L7$ y microcavidades recrecidas ( $L7_{\perp}$ y $L7_{\parallel}$ ). Se indica el factor de calidad y posición espectral del modo fundamental en cada caso. Se incluye junto a cada modo el diagrama de polarización correspondiente. Figura tomada y adaptada de la memoria de tesis del Dr. Iván Prieto [1]. ...	193
<b>Figura 4.17</b> Imagen AFM ( $500 \times 500 \text{nm}^2$ ) en de un agujero de la red de cristal fotónico de una microcavidad recrecida (a). Modelo de agujero de cristal fotónico empleado en la simulaciones de las microcavidades modificadas (b). En la imagen AFM se indican los parámetros $r_b$ , $r_e$ y $r_e$ empleados en el modelo de agujero. ....	195
<b>Figura 4.18</b> Simulaciones 3D-FDTD del comportamiento de microcavidades de cristal fotónico recrecidas. Variación del factor de calidad $Q$ para cavidades $L7$ de referencia y cavidades recrecidas en función del ángulo $\theta$ con un factor de llenado constante ( $FF=0.31$ ) (a). Posición espectral del modo fundamental para cavidades $L7$ de referencia y cavidades recrecidas para diferentes valores $r/a$ (b). Variación del factor de calidad $Q$ para cavidades $L7$ de referencia y cavidades recrecidas en función del factor de llenado $FF$ (c). Figura tomada y adaptada de la memoria de tesis del Dr. Iván Prieto [1]. ..	196

---

## Lista de Publicaciones

- Role of re-growth interface preparation process for spectral line-width reduction of single InAs site-controlled quantum dots

*Jesús Herranz, Lukasz Wewior, Benito Alén, David Fuster, Luisa González and Yolanda González*

**Nanotechnology 26, 195301 (2015)**

DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/26/19/195301>

- Study of growth parameters for single InAs QD formation on GaAs (001) patterned substrates by local oxidation lithography

*Jesús Herranz, Luisa González, Lukasz Wewior, Benito Alén, David Fuster and Yolanda González*

**Crystal Growth and Design 15, 666 (2015)**

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cg5013632>,

- High quality factor GaAs-based photonic crystal microcavities by epitaxial re-growth

*Iván Prieto, Jesús Herranz, Lukasz Wewior, Yolanda González, Benito Alén, Luisa González and Pablo A. Postigo*

**Optics Express 21, 31615 (2013)**

DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/OE.21.031615>

- Exciton and multiexciton optical properties of single InAs/GaAs site-controlled quantum dots

*Josep Canet-Ferrer, Guillermo Muñoz-Matutano, Jesús Herranz, David Rivas, Benito Alén, Yolanda González, David Fuster, Luisa González and Juan Martínez-Pastor*

**Appl. Phys. Lett. 103, 183112 (2013)**

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4828352>

- Low temperature oxide desorption in GaAs (111)A substrates

*David Fuster, Laia Ginés, Yolanda González, Jesús Herranz, Luisa González*

**Thin Solid Films 537, 70 (2013)**

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.044>

- 
- Different strategies towards the deterministic coupling of a single Quantum Dot to a photonic crystal cavity mode

*Iván Prieto, Jesús Herranz, Yolanda González, Pablo Aitor Postigo, Benito Alén, Luisa González, Javier Martín-Sánchez, Luis Javier Martínez, Melih Kaldirim, David Fuster, Josep Canet-Ferrer, Guillermo Muñoz-Matutano, and Juan Martínez-Pastor*

**International Conference on Transparent Optical Networks 2011, 5970888**

DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/ICTON.2011.5970888>

- Single photon emission from site-controlled InAs QD grown on GaAs (001) patterned substrates

*Javier Martín-Sánchez, Guillermo Muñoz-Matutano, Jesús Herranz, Josep Canet-Ferrer, Benito Alén, Yolanda González, Pablo Alonso-González, David Fuster, Luisa González, Juan Martínez-Pastor, and Fernando Briones*

**ACS Nano 3, 1513 (2009)**

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn9001566>

- Site-controlled lateral arrangements of InAs quantum dots grown on GaAs(001) patterned substrates by AFM local oxidation nanolithography

*Javier Martín-Sánchez, Pablo Alonso-González, Jesús Herranz, Yolanda González and Luisa González*

**Nanotechnology 20, 125302 (2009)**

DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/12/125302>



---

## Presentaciones en Congresos

- Towards the Deterministic Coupling of a Single Quantum Dot to a Photonic Crystal Cavity Mode: Epitaxial re-growth of GaAs-based photonic crystal microcavities containing site-controlled InAs Quantum Dot  
*Jesús Herranz, Iván Prieto, Lukasz Wevior, Benito Alén, David Fuster, Luisa González, Pablo Aitor Postigo and Yolanda González*  
**10th International Workshop on Epitaxial Semiconductors on Patterned Substrates and Novel Index Surfaces** Traunkirchen, Austria, 2014 – Oral
- Low temperature oxide desorption in GaAs (111)A substrates  
*David Fuster, Laia Ginés, Yolanda González, Jesús Herranz, José Manuel Calleja, Luisa González*  
**17th European Molecular Beam Epitaxy Workshop** Levi, Finlandia, 2013 - Poster
- Different Strategies Towards The Deterministic Coupling Of a Single InAs/GaAs QD To Nano-photonic Devices  
*Jesus Herranz, Ivan Prieto, Lukasz Wewior, Laia Gines, David Fuster, Pablo Aitor Postigo, Benito Alén, Guillermo Muñoz-Matutano, Juan Martínez-Pastor, and Luisa Gonzalez*  
**5th Spanish Workshop on Nanolithography** San Sebastián, España, 2012 - Poster
- Fabrication Strategies Towards The Deterministic Coupling Of A Single InAs/GaAs QD To Nano-photonic Devices  
*Jesus Herranz, Iván Prieto, Lukasz Wewior, Laia Ginés, David Fuster, Yolanda González, Pablo Aitor Postigo, Benito Alén, Josep Canet-Ferrer, Guillermo Muñoz-Matutano, Juan Martínez-Pastor, and Luisa González*  
**31st International Conference of the Physics of Semiconductors (ICPS-31 2012)** Zurich, Suiza, 2012 - Poster
- Different strategies towards the deterministic coupling of a Single QD to a Photonic Crystal Cavity Mode  
*Iván Prieto, Jesús Herranz, Yolanda .González, Pablo Aitor Postigo, Benito Alén, Luisa González, Javier Martín-Sánchez, Luis Javier Martínez, Melih Kaldirim, D. Fuster, Josep Canet-Ferrer, Guillermo Muñoz-Matutano, and Juan Martínez-Pastor*  
**13th International Conference on Transparent Optical Networks** Estocolmo, Suecia, 2011 – Oral

- 
- Different strategies towards the deterministic coupling of a Single QD to a Photonic Crystal Cavity Mode

*Jesús Herranz, Iván Prieto, Yolanda González, Josep Canet-Ferrer, Pablo Aitor Postigo, Lukasz Wewior, Benito Alén, Luisa González, J.Martín-Sánchez, Luis Javier .Martínez, David Fuster, Guillermo Muñoz-Matutano, and Juan Martínez-Pastor*

**16th European Molecular Beam Epitaxy Workshop** L'Alpe-d'Huez, Francia, 2011 – Poster

*\*Poster premiado Best student poster award*

- Dependence of InAs growth selectivity on GaAs (001) patterned substrates on As<sub>4</sub> pressure and surface reconstruction

*Jesús Herranz, Javier Martín-Sánchez, Yolanda González, Pablo Alonso-González, Benito Alén, David Fuster, Luisa González, Fernando Briones, Guillermo Muñoz-Matutano, Josep Canet-Ferrer, and Juan Martínez-Pastor*

**15th European Molecular Beam Epitaxy Workshop** Zakopane, Polonia, 2009 – Poster

- Site control of InAs quantum dots on GaAs(001) substrates patterned by local oxidation atomic force microscopy nanolithography

*Javier Martín-Sánchez, Jesús Herranz, Pablo Alonso-González, Yolanda González, Benito Alén, David Fuster, Luisa González, Fernando Briones, Guillermo Muñoz-Matutano, Josep Canet-Ferrer and Juan Martínez-Pastor*

**2nd Spanish Workshop on Nanolithography** Barcelona, España 2008 - Poster

- Site control of InAs quantum dots on GaAs(001) substrates patterned by local oxidation atomic force microscopy nanolithography

*Javier Martín-Sánchez, Yolanda González, Pablo Alonso-González, Benito Alén, David Fuster, Luisa González, Jesús Herranz, Fernando Briones, Guillermo Muñoz-Matutano, Josep Canet-Ferrer and Juan. Martínez-Pastor*

**Congreso Fuerzas y Túnel 2008** Segovia, España, 2008 - Oral

- Growth of site-controlled InAs quantum dots on prepatterned GaAs (001) substrates by AFM local oxidation

*Javier Martín-Sánchez, Yolanda González, Pablo Alonso-González, Benito Alén, David Fuster, Luisa González, Jesús Herranz, Fernando Briones, Guillermo Muñoz-Matutano, Josep Canet-Ferrer and Juan. Martínez-Pastor*

**Congreso TNT 2008** Oviedo, España, 2008 -Poster

---

# Summary

## Introduction

Quantum dots (QDs) are structures that show quantum confinement in all three directions of space. In particular semiconductor QDs are nanometric structures and they have great potential in the development of optoelectronic devices [1]. In particular, the optoelectronic devices that exploit the quantum properties of a single nanostructure [2] are of great interest in the field of cryptography and quantum information technologies [3] for their capability to generate non classical light states, such as single photon emission and entangled photon pair generation [4,5] and in the fundamental studies of cavity quantum electrodynamics (cQED) in solid state [6]. The development of this kind of devices exploits in many cases the light-matter coupling that takes place when an emitter is located in a high quality factor optical cavity. For the development of single photon sources, an increment of the emission rate is obtained due to Purcell effect [7]. Nevertheless, the fabrication of single QD-photonic mode coupled systems is nowadays a technological challenge; it is necessary to simultaneously achieve the spectral and spatial matching of the emission of the nanostructure and the photonic mode: the nanostructure emission wavelength should match the spectral position of the fundamental mode of the optical cavity and the nanostructure should be located at the highest electric field intensity of the photonic mode.

Among other semiconductor systems, InAs/GaAs has been widely studied because of the high quality InAs quantum dots obtained by epitaxial Stranski-Krastanov self-assembly in GaAs(001) surface [8]. These self-assembled quantum dots (SAQDs) show high structural and optical quality s but they present an important practical drawback as it is not possible to know their nucleation site *a priori*. Due to the strict requirements for the fabrication of single nanostructure based devices, the development of fabrication processes to obtain site-controlled quantum dot (SCQDs) is mandatory. Establishing scalable fabrication processes of this kind of devices require to *a priori* define the spatial location of the active nanostructures.

---

Epitaxial growth on nanohole-patterned substrates has been established as the main technological approach to fabricate SCQDs [9,10]. Nanoholes patterned in the substrate surface can act as preferential nucleation sites for QD formation due to the surface chemical potential minima located at the bottom of these nanoholes, which in addition to the incorporation kinetics determines the SCQDs formation. Nevertheless, growth on patterned substrates imposes important limitations compared to the growth of QDs by means of self assembly processes. First, high resolution lithographic techniques are used for the fabrication of the patterned substrates and defects or contamination could be introduced in the substrate surface. Second, standard procedures in epitaxial growth, such as surface oxide thermal desorption and the growth of thick buffer layers, are not suitable for patterned substrates due to the need to preserve the patterned motifs. These limitations result in that the nanostructures are grown in proximity to the regrowth interface, which may degrade the optical properties of the obtained nanostructures [11]. Therefore, it is crucial to study and optimize all processes involved in the fabrication of SCQDs to obtain nanostructures with suitable properties for its practical application in devices. In addition, as many applications require the formation of a single QD at given positions in a reproducible process, it is mandatory to optimize the occupation statistics (number of QDs obtained per pattern motif) in the patterned motifs.

### **Aim of the thesis**

The aim of this thesis is the development of technological processes for the growth of InAs site-controlled quantum dots (SCQDs) with high reproducibility and suitable optical properties for their potential application in advanced optoelectronic devices. In this work molecular beam epitaxy (MBE) is used for the growth of InAs SCQDs on GaAs(001) patterned substrates and atomic force microscopy (AFM) local oxidation lithography is used for the fabrication of the patterned substrates.

The optimization of the optical properties of the obtained nanostructures in a highly reproducible process and the simultaneous control of the occupation statistics in the patterned substrates are key objectives.

---

The deterministic integration of such SCQDs in photonic crystal optical microcavities has been investigated by means of a novel strategy based on the epitaxial regrowth of prefabricated optical microcavities. This strategy has been jointly developed in this work and in the thesis by Dr. Ivan Prieto [12]. The aim of this work within the strategy is the selective nucleation of InAs in the position of maximum coupling probability between the photonic mode of the prefabricated microcavity and the emission of the obtained nanostructure.

## Results

The results obtained in this work fall in two research lines:

- Growth of InAs SCQDs on GaAs(001) patterned substrates.
- Deterministic integration of InAs SCQDs in previously fabricated photonic crystal optical microcavities.

### Growth of InAs SCQDs on GaAs(001) patterned substrates

Epitaxial growth of InAs SCQDs has been performed by molecular beam epitaxy (MBE) on GaAs(001) substrates patterned by atomic force microscopy (AFM) local oxidation lithography. This technique enables the direct patterning of the substrate surface. Fabricated oxides expand in the semiconductor and nanohole patterns are obtained when they are selective removed. These nanoholes will be used as selective nucleation sites for In.

The first SCQD fabrication process studied in this work uses an *in situ* atomic H treatment at  $T_s=490^\circ\text{C}$  to remove the superficial oxide and the fabricated oxide motifs. 1.5ML InAs is grown on a 15nm thick GaAs buffer layer to separate the active nanostructures from the regrowth interface. This process leads to obtaining nanostructures at the predefined positions. Multiple QD nucleation is obtained with QDs aligned along [110] direction, favored by elongated shape of the pattern motifs after the growth of the GaAs buffer layer and the growth kinetics under the employed growth conditions [13].

Optical characterization by micro-photoluminescence ( $\mu\text{PL}$ ) demonstrates that optically active nanostructures at predefined positions are obtained [14]. Nevertheless

---

the obtained nanostructures show spectral broadening, with an average spectral linewidth value of  $870\mu\text{eV}$  [15], which is attributed to spectral diffusion effects. The revision of the growth procedure shows important reproducibility problems, obtaining very different occupation ratios with identical growth conditions for different growth rounds. These problems cannot be explained by the small changes in the growth conditions (within our MBE system accuracy) between different growth rounds. Reproducibility problems are related to the *in situ* atomic H desorption of fabricated oxide motifs; it is not possible to complete the fabricated oxides desorption in a reproducible process. An *ex situ* chemical etching by HF prior to epitaxial growth is therefore mandatory to remove the fabricated oxides. The subsequent *in situ* atomic H treatment (30 minutes,  $T_s=450^\circ\text{C}$ ) preserves the nanohole geometry obtained after the *ex situ* wet chemical etching. This preparation procedure allows us to obtain nanoholes without oxide residuals and known geometry in a reproducible manner for the subsequent growth of InAs SCQDs.

A study of the InAs nucleation as a function of two main growth parameters, namely substrate temperature and  $\text{As}_4$  pressure, in pattern nanoholes in the regrowth interface has been performed [16]. This study has been carried out on the pattern nanoholes in the regrowth interface without a GaAs buffer layer. Remove the GaAs buffer layer prior to InAs deposition allow us to study the InAs growth process in symmetric motifs, avoiding the shape evolution and depth reduction of the nanoholes during the growth of a GaAs layer. The obtained nanostructures are expected to present poor optical properties as they are grown directly on the patterned surface. Nevertheless, we will later use the InAs nuclei directly grown on the patterned surface as seed layer to grow a second layer of optically nanostructures on top of a GaAs spacer layer. The thickness of this spacer layer determines the distance between the active nanostructures and the regrowth interface.

The InAs nucleation process was studied for different substrate temperatures  $T_s=490^\circ\text{C}$ ,  $T_s=510^\circ\text{C}$  and  $T_s=530^\circ\text{C}$  at constant As pressure ( $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$ ). The nanohole geometry is practically preserved during the surface oxide desorption treatment and thermal treatment up to InAs deposition temperature.

---

For  $T_S=490^\circ\text{C}$  100% occupation ratio is obtained but InAs SAQDs with density similar to SCQDs pattern density are also obtained and  $T_S=490^\circ\text{C}$  is therefore not compatible with a SCQDs fabrication process.

For  $T_S=530^\circ\text{C}$  high pattern selectivity is obtained but it presents reproducibility issues due to the critical dependence of In incorporation with temperature in this substrate temperature range.

For  $T_S=510^\circ\text{C}$  high pattern selectivity and reproducibility are obtained and  $T_S=510^\circ\text{C}$  is therefore considered as the optimal growth temperature to obtain SCQDs.

The InAs nucleation process was studied for different As pressures  $F_{\text{eq}}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$ ,  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$  and  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  at  $T_S=510^\circ\text{C}$ . Our results show that As pressure during InAs deposition is a critical parameter to control the occupation statistics in the patterned substrate.

Multiple InAs QD formation within pattern sites is obtained when  $F_{\text{eq}}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$  or  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$  are used, with QDs aligned along  $[110]$  direction due to preferential incorporation of In atoms in B type facets within the nanoholes [13].

When InAs deposition is carried out at  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  the nucleation of a single QD per pattern site, located at the bottom of the nanohole, is achieved. With  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  88% single occupation ratio has been demonstrated for oxide motifs in the range  $r_{\text{ox}}=50\text{-}120\text{nm}$  and 100% single occupation for oxide motifs in the range  $r_{\text{ox}}=70\text{-}100\text{nm}$  has been demonstrated. The change in the InAs nucleation for low As pressure suggests a change in the balance between the reactivity of the different facets within the nanohole and the surface chemical potential minimum related the motif geometry. This change modifies the nucleation process and In reaches the bottom of the nanohole (surface chemical potential minimum) and the formation of a single SCQD is achieved. These results demonstrate that the control of the growth kinetics is crucial to control of the occupation statistics in the growth of SCQDs in patterned substrates.

Based on the results of the study on the InAs nucleation process directly in the regrowth interface (without a GaAs buffer layer), we have studied the growth of

---

optically active InAs SCQDs by using this first layer of SCQDs as a seed layer for the nucleation of a second layer of SCQDs (vertically stacked QDs), separated from the regrowth interface by a GaAs spacer layer. The thickness of this spacer layer determines the distance between the active nanostructures and the regrowth interface. InAs nucleation in the second layer is led by surface chemical potential modulation related to strain field of the buried InAs nanostructures in the seed layer.

Our results show that the nucleation selectivity and the occupation statistics in the stacked InAs SCQD layer replicates the occupation statistics of the seed layer when the spacer layer thickness is 15nm, but they are not preserved when the spacer layer thickness is 20nm.

In this growth strategy we have simultaneously achieve a 89% single occupation ratio and an improvement of the optical properties of the obtained InAs SCQDs, with an average spectral linewidth value of 156 $\mu$ eV for nanostructures located 15nm from the regrowth interface using an interface thermal treatment at  $T_S=530^\circ\text{C}$  and optimal growth parameters ( $T_S=510^\circ\text{C}$  and  $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ ). It means a  $\sim 5$  fold reduction in the average spectral linewidth compared to our initial results [17]. In addition there is room for improvement in the developed process for the optimization of the optical properties of the SCQDs. Exposing the regrowth interface to higher temperatures or introducing AlGaAs blocking layers in the spacer layer are methods compatible with the developed process which could improve the optical properties of the obtained nanostructures.

In the following another InAs SCQDs growth process has been studied using 30nm thick GaAs buffer layers to increase the distance between the active nanostructures and the regrowth interface, as a potential strategy for the optimization of SCQDs optical properties.

The growth of thicker GaAs buffer layers up to 30nm by means of MBE at  $T_S=510^\circ\text{C}$  and ALMBE at  $T_S=450^\circ\text{C}$  has been investigated. The growth of GaAs buffer layers prior to InAs deposition produces a shape evolution and depth reduction of the pattern nanoholes, leading to a reduction of the motif depth and its elongation along [110] direction. ALMBE growth at low temperature ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ) produces a smaller nanohole



---

geometry evolution compared to the MBE growth ( $T_S=510^\circ\text{C}$ ). However the capability to obtain a single SCQD per pattern site in a wide range of oxide motif geometry is not preserved due to the strong evolution of the pattern nanohole geometry. The obtained occupation ratio is 50% with single occupation ratio of 29% for oxide motifs in the range  $r_{ox}=75\text{-}115\text{nm}$ . Optical characterization of the obtained SCQDs on a 30nm thick GaAs buffer layer demonstrates an average spectral linewidth of  $304\mu\text{eV}$ . In this case the highest temperature the regrowth interface is exposed to is  $T_S=450^\circ\text{C}$ . This result means a  $\sim 3$  fold improvement from our initial results. However it does not improve the spectral linewidth value obtained in SCQDs located 15nm from the regrowth interface using a nucleation seed layer and an interface thermal treatment at  $T_S=530^\circ\text{C}$ . The comparison of the results leads to the claim that the thermal treatment of the regrowth interface is more effective to improve the optical properties of nanostructures in patterned substrates than increasing the distance to the regrowth interface; the highest temperature the regrowth interface is exposed to is a crucial parameter to reduce spectral broadening effects in SCQDs.

#### Deterministic integration of InAs SCQDs in previously fabricated photonic crystal optical microcavities

In parallel with the study of the growth of InAs SCQDs on GaAs(001) patterned substrates, a novel strategy to integrate InAs SCQDs as active element in photonic crystal microcavities by means of epitaxial regrowth techniques has been investigated, using AFM local oxidation lithography to control the formation site of a QD in previously fabricated photonic microcavities. The results in regards the investigated integration strategy will be presented in the following.

First place, a preparation procedure has been developed in order make compatible the photonic crystal fabrication technology with the subsequent MBE growth to obtain SCQDs. The developed process involves the use of solvents and a cycle of oxidation and etching of the semiconductor surface.

AFM local oxidation lithography is used to define the formation site for the active nanostructure at the position of maximum coupling probability between a QD and the

---

photonic mode. This method provides a positioning accuracy of  $\pm 50\text{nm}$  in our experimental setup.

Photonic structures are then introduced in the MBE for epitaxial regrowth. Atomic H treatment is used for surface oxide removal. A 15nm thick GaAs buffer layer is grown, followed by the deposition of 1.5ML of InAs and 20nm thick GaAs capping layer to complete the structure. The epitaxial regrowth of the photonic crystal produces a strong evolution of the geometry of the structure. Pulsed growth by ALMBE at  $T_S=450^\circ\text{C}$  produces smaller evolution than the growth by MBE at  $T_S=490^\circ\text{C}$ .

During the epitaxial regrowth, circular holes of the photonic crystal evolve into asymmetric holes elongated along  $[110]$  direction due to GaAs growth kinetics. The resulting photonic crystal structure strongly depends on the relative orientation of the photonic lattice and GaAs crystal lattice. When the photonic structure ( $\Gamma\text{K}$  direction) is aligned parallel to  $[110]$  direction the neighboring holes in the photonic crystal collapse along  $[110]$  direction, but when the photonic lattice is perpendicular, they do not collapse because the distance along  $[110]$  direction to first neighbor is bigger by a factor  $\sqrt{3}$ .

The optical characterization of regrown photonic structures with embedded SCQDs has shown the correspondence between surface mounds and optical emission in the microcavities, which allow us to confirm the nucleation of optically active nanostructures at predefined positions.

A comparative study has been carried out on L7 type photonic crystal microcavities in order to understand the effect of the geometry modifications during epitaxial regrowth on the optical confinement properties of the microcavities [18]. Photonic structures were fabricated using the standard technology and by means of epitaxial regrowth. Microcavities with different relative orientations between the photonic lattice and the GaAs crystal lattice were fabricated. We will refer to microcavities where  $\Gamma\text{K}$  direction is parallel to  $[110]$  crystallographic direction as parallel microcavities ( $L7_{\parallel}$ ) and will refer to microcavities where  $\Gamma\text{K}$  direction is parallel to  $[110]$  crystallographic direction as perpendicular microcavities ( $L7_{\perp}$ ). It is shown that the modal structure is preserved after the epitaxial regrowth. In average, 36% of the

---

quality factor  $Q$  is preserved for regrown  $L7_{\perp}$  microcavities and 15% for regrown  $L7_{\parallel}$  microcavities respect to standard photonic crystal microcavities. High quality photonic microcavities with  $Q$  values higher than 5000 have been obtained by means of epitaxial regrowth.

Obtaining optically active InAs SCQDs in previously fabricated photonic crystal microcavities and achieving high quality factors in photonic crystal microcavities obtained by means of epitaxial regrowth demonstrates the viability of employing the epitaxial regrowth of previously fabricated photonic crystal structures to deterministically integrate InAs QDs in photonic crystal microcavities.

## Conclusions

In regards the growth of InAs SCQDs on GaAs(001) patterned substrates, following the study and revision of the different processes involved in the growth, the main conclusions extracted from this work are summarize in the following:

- Selective *ex situ* chemical etching of the fabricated oxides motifs is mandatory to obtain nanohole patterns for InAs SCQD growth in a reproducible process.
- The surface oxide desorption treatment with atomic H at  $T_S=450^{\circ}\text{C}$  and the interface thermal treatment at  $T_S=530^{\circ}\text{C}$  practically preserves the geometry of the fabricated nanoholes.
- The control of the growth kinetics is crucial to control the occupation statistics in the growth of SCQDs in patterned substrates. The growth of InAs seed layer nanostructures in the patterned nanoholes in the regrowth interface under optimal parameters ( $T_S=510^{\circ}\text{C}$  y  $F_{eq}=0.5\text{ML/s}$ ) provides the formation of a single SCQD per pattern site. 91% occupation ratio has been obtained with 88% single occupation ratio for oxide motifs in the range  $r_{ox}=50\text{-}120\text{nm}$
- Nucleation selectivity and occupation statistics are preserved in the active stacked layer when the spacer layer thickness is 15nm, achieving 89% single occupation ratio in oxide motifs in the range  $r_{ox}=50\text{-}100\text{nm}$ .
- InAs SCQDs located 15nm from the regrowth interface have been obtained with an average spectral linewidth value of  $156\mu\text{eV}$  and single occupation ratio

---

of 89% for oxide motifs in the range  $r_{ox}=50-100\text{nm}$  using the seed layer growth process and a thermal treatment of the regrowth interface at  $T_s=530^\circ\text{C}$ .

- InAs SCQDs located 30nm from the regrowth interface have been obtained with an average spectral linewidth value of  $304\mu\text{eV}$  and an occupation ratio of 50% with 29% single occupation ratio for oxide motifs in the range  $r_{ox}=75-115\text{nm}$  using 30nm thick GaAs buffer layers grown by ALMBE at  $T_s=450^\circ\text{C}$ .
- The obtained results show that the highest temperature the regrowth interface is exposed to is a crucial parameter to reduce spectral broadening effects in SCQDs and it is more critical than the distance of the active nanostructures to the regrowth interface.

The capability to simultaneously tackle the optimization of the optical properties and the occupation statistics in the growth of SCQDs shows the relevance of the SCQD fabrication process developed in this work. In addition, this fabrication process shows room for improvement of the optical properties of the SCQDs by means of higher temperature thermal treatments or introducing AlGaAs blocking layers. The obtained results can be transferred to other reported strategies to grow SCQDs by MBE.

The main results obtained in this thesis in regards the integration of InAs quantum dots in photonic crystal optical microcavities are summarized in the following:

- A cleaning and preparation procedure of photonic structures, which is compatible with the subsequent epitaxial growth by MBE to obtain SCQDs, has been established.
- The fabrication of oxide motifs in photonic crystal microcavities at positions of maximum coupling probability between a QD and the photonic mode with positioning accuracy of  $\pm 50\text{nm}$  by means of AFM local oxidation lithography has been demonstrated.
- Selective nucleation of optically active InAs SCQDs at positions predefined by means of AFM local oxidation lithography in previously fabricated photonic crystal microcavities has been achieved. The obtained SCQDs are optically active.

- 
- Epitaxial regrowth of photonic crystal microcavities produces an evolution of the shape of the photonic crystal holes that distorts the photonic lattice. Pulsed ALMBE growth at  $T_s=450^\circ\text{C}$  produces smaller evolution than MBE growth at  $T_s=490^\circ\text{C}$ .
  - Epitaxial regrowth of photonic structures with different relative orientation between the photonic crystal ( $\Gamma\text{K}$ ) and the GaAs crystal lattice show:
    - $\Gamma\text{K} \parallel [110]$  - Neighboring holes along  $[110]$  direction collapse.
    - $\Gamma\text{K} \perp [110]$  - Neighboring holes do not collapse.
  - Photonic crystal microcavities obtained by means of epitaxial regrowth show a modal structure similar to the modal structures, achieving high quality factors  $Q \sim 5000$ .

Obtaining optically active InAs SCQDs in previously fabricated photonic crystal microcavities and achieving high quality factors in photonic crystal microcavities obtained by means of epitaxial regrowth demonstrates the viability of employing the epitaxial regrowth of previously fabricated photonic crystal structures to deterministically integrate InAs QDs in photonic crystal microcavities.

---

# Resumen

## Introducción

Los puntos cuánticos (QDs, *quantum dots*) son estructuras que presentan confinamiento cuántico en las tres direcciones del espacio. En particular los QDs de material semiconductor son estructuras de dimensiones nanométricas y tienen un gran potencial en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [1]. En concreto, aquellos dispositivos que explotan las propiedades de un único QD [2] son de gran interés en el campo de la criptografía y las tecnologías de información cuántica [3] por su capacidad para generar estados no clásicos de luz como la emisión de fotones individuales y pares de fotones entrelazados [4,5] y en el estudio fundamental de la electrodinámica cuántica en cavidad (cQED) en el estado sólido [6]. En muchos casos el desarrollo de estos dispositivos explota el acoplamiento luz-materia que tiene lugar cuando un emisor se encuentra en el interior de una microcavidad óptica de alto factor de calidad. En el caso de un emisor de fotones individuales este acoplamiento produce un incremento de la tasa de emisión de fotones en virtud del efecto Purcell [7]. Sin embargo, la fabricación de un sistema constituido por un único QD acoplado a un modo fotónico de una cavidad óptica es todavía en la actualidad un reto tecnológico pues es necesario lograr simultáneamente el solapamiento espectral y espacial entre la emisión de la nanoestructura y el modo fotónico: la longitud de onda de emisión de la nanoestructura debe coincidir con la posición espectral del modo fundamental de la cavidad óptica y la nanoestructura debe estar localizada en la región de máxima intensidad del campo eléctrico asociado al modo fotónico.

Entre otros sistemas semiconductores, el sistema InAs/GaAs ha sido ampliamente estudiado debido a que es posible obtener puntos cuánticos de InAs de alta calidad en la superficie GaAs(001) mediante un proceso de autoensamblado tipo Stranski-Krastanov [8]. Estos puntos cuánticos autoensamblados (SAQDs, *self assembled quantum dots*) presentan una alta calidad estructural y óptica pero cuentan con una importante limitación práctica ya que su lugar de formación no puede ser conocido *a priori*. Dados los estrictos requisitos de fabricación de dispositivos basados en nanoestructuras individuales como elemento activo es necesario el desarrollo procesos

---

de fabricación de QDs con control en su lugar de formación (SCQDs, *site-controlled quantum dots*). Establecer procesos de fabricación escalables de este tipo de dispositivos requiere definir *a priori* la posición en la que se encuentran las nanoestructuras activas.

El crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados se ha establecido como la principal estrategia tecnológica para la fabricación de SCQDs [9,10]. Agujeros de tamaño nanométrico fabricados en la superficie de un sustrato pueden funcionar como lugares de nucleación preferente para la formación de QDs debido a la existencia de mínimos locales del potencial químico superficial, lo que junto con la cinética de incorporación en las distintas facetas presentes en el interior de los nanoagujeros determina el proceso de formación de SCQDs. Sin embargo, el crecimiento sobre sustratos grabados impone importantes limitaciones prácticas si se compara con la obtención de QDs por métodos de autoensamblado. En primer lugar, para la fabricación de los sustratos grabados hay que utilizar técnicas litográficas de alta resolución que implican múltiples pasos tecnológicos que pueden introducir contaminación y defectos en la superficie del sustrato. En segundo lugar, la necesidad de preservar los motivos fabricados limita la posibilidad de emplear procedimientos habituales en crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) como son la desorción térmica del óxido superficial y el crecimiento de gruesas capas *buffer*. Estas limitaciones imponen que las nanoestructuras crecidas sobre sustratos grabados se encuentren próximas a la intercara de recrecimiento, que se corresponde con la superficie de fabricación del grabado, lo que puede degradar la eficiencia de emisión y las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas [11]. Es por tanto necesario estudiar y optimizar todos procesos involucrados en la fabricación de SCQDs para obtener nanoestructuras con propiedades ópticas adecuadas para su aplicación práctica a dispositivos. Así mismo, dado que muchas aplicaciones requieren asegurar la formación de un único QD en posiciones predefinidas de forma reproducible, es necesario optimizar la estadística de ocupación (número de QDs formados por motivo del grabado) en los motivos grabados.

---

## Objetivos de la tesis

El objetivo de este trabajo de tesis es el desarrollo de procesos tecnológicos para la obtención de puntos cuánticos de InAs individuales con control en su lugar de formación, alta reproducibilidad y propiedades ópticas adecuadas para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos avanzados. En este trabajo se hace uso de la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) para el crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs(001) y de la técnica de oxidación local mediante microscopia de fuerzas atómicas (AFM, *atomic force microscopy*) para la fabricación de los sustratos grabados.

La optimización de las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas en un proceso que sea altamente reproducible y que simultáneamente proporcione un alto grado de control de la estadística de ocupación en el sustrato grabado son objetivos clave.

La integración de forma determinista de este tipo de SCQDs en microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional ha sido estudiada por medio de una nueva estrategia basada en el recrecimiento epitaxial de microcavidades ópticas previamente fabricadas. Esta estrategia de fabricación ha sido desarrollada conjuntamente durante el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral y el trabajo de tesis doctoral del Dr. Iván Prieto [12]. El objetivo a alcanzar dentro del desarrollo de esta estrategia en este trabajo de tesis es conseguir la nucleación selectiva de InAs en las regiones de máxima probabilidad de acoplamiento entre el modo fotónico de la microcavidad previamente fabricada y la emisión de la nanoestructura obtenida.

## Resultados

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de tesis se agrupan en torno a dos líneas:

- Crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs(001).
- Integración de modo determinista de SCQDs en microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional previamente fabricadas.



---

### Crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs(001)

El crecimiento de SCQDs de InAs se realiza mediante epitaxia por haces moleculares (MBE) sobre sustratos de GaAs(001) grabados mediante litografía de oxidación local por microscopia de fuerzas atómicas (AFM). Esta técnica de nanofabricación permite la modificación directa de la superficie del sustrato para fabricar motivos de óxido que se expanden en el semiconductor de modo que, cuando son eliminados selectivamente, se obtienen patrones de nanoagujeros que actuarán como posiciones de nucleación selectiva para el In.

El primer proceso de fabricación de SCQDs estudiado emplea un tratamiento *in situ* con H atómico a  $T_s=490^\circ\text{C}$  como método para eliminar el óxido superficial y los motivos de óxido fabricados. Se crece 1.5ML de InAs sobre una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor, cuya función es separar la intercara de recrecimiento y las nanoestructuras activas. Se obtiene la nucleación múltiple de QDs alineados en la dirección [110] en el interior de los motivos, favorecida por la forma alargada en la dirección [110] de los motivos resultantes tras el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs y la cinética de crecimiento de InAs bajo las condiciones de crecimiento empleadas [13].

La caracterización óptica mediante micro fotoluminiscencia ( $\mu\text{PL}$ , *microphotoluminiscence*) demuestra la obtención de nanoestructuras ópticamente activas en posiciones predefinidas por el grabado [14]. Sin embargo las nanoestructuras obtenidas muestran líneas de emisión con un fuerte ensanchamiento espectral, con un valor medio de anchura de línea de  $870\mu\text{eV}$  [15], que se atribuye a efectos de difusión espectral.

La revisión del proceso de crecimiento ha demostrado que presenta importantes problemas de reproducibilidad, obteniéndose para las mismas condiciones de crecimiento porcentajes de ocupación muy diferentes en distintos días de crecimiento. Las pequeñas variaciones de las condiciones de crecimiento (dentro de la precisión en nuestro sistema MBE) que pueden existir entre diferentes días de crecimiento no permiten explicar estos problemas. Se ha identificado que la falta de reproducibilidad observada está relacionada con la etapa de eliminación *in situ* mediante H atómico de

---

los motivos de óxido fabricados; no es posible conseguir de forma reproducible la eliminación completa de los óxidos fabricados. Esto hace que sea necesario un ataque químico *ex situ* mediante HF previo al crecimiento epitaxial para asegurar la eliminación completa los óxidos fabricados. El tratamiento posterior *in situ* con H atómico (30minutos,  $T_s=450^\circ\text{C}$ ) preserva la geometría de nanoagujero obtenido tras el ataque químico *ex situ*. Este procedimiento de preparación permite obtener nanoagujeros libres de óxido y geometría conocida de forma reproducible para el posterior crecimiento de SCQDs de InAs.

A continuación se ha abordado el estudio del proceso de nucleación de InAs en función de dos de los principales parámetros de crecimiento, concretamente la temperatura de sustrato y la presión de As [16]. Este estudio se ha realizado sobre los nanoagujeros del sustrato grabado en la intercara de recrecimiento sin emplear capas *buffer* de GaAs. Suprimir el crecimiento de la capa *buffer* de GaAs nos permite estudiar el proceso de crecimiento de InAs en motivos simétricos, evitando la evolución de la forma y pérdida de profundidad del nanoagujero que tiene lugar cuando se crece una capa *buffer* de GaAs. Las propiedades ópticas de las nanoestructuras así obtenidas serán muy pobres ya que se encuentran directamente sobre la intercara de recrecimiento. La idea es emplear los núcleos de InAs obtenidos directamente sobre la superficie grabada del sustrato como semilla de nucleación, para abordar posteriormente el crecimiento de una segunda capa de nanoestructuras ópticamente activas sobre la superficie de una capa espaciadora de GaAs cuyo espesor determinará la distancia a la intercara de recrecimiento.

Se ha estudiado el proceso de nucleación de InAs a presión de As constante ( $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$ ) y distinta temperatura de sustrato:  $T_s=490^\circ\text{C}$ ,  $T_s=510^\circ\text{C}$  y  $T_s=530^\circ\text{C}$ . El tratamiento de desorción del óxido superficial mediante H atómico a  $T_s=450^\circ\text{C}$  y el tratamiento térmico de la intercara hasta la temperatura de deposición de InAs prácticamente preserva la geometría de los nanoagujeros fabricados para las tres temperaturas estudiadas.

En el crecimiento a  $T_s=490^\circ\text{C}$  se obtiene una tasa de ocupación del grabado del 100% junto a una baja densidad de QDs en la superficie entre motivos. Esta densidad es

---

comparable a la densidad impuesta por el grabado y, por tanto, incompatible con el desarrollo de un proceso de fabricación de SCQDs.

El crecimiento a  $T_s=530^\circ\text{C}$  permite obtener una alta selectividad en el proceso de nucleación pero presenta problemas de reproducibilidad debido a la crítica dependencia de la incorporación de In con la temperatura de sustrato y la presión de As en este rango de temperaturas de sustrato.

En el crecimiento a  $T_s=510^\circ\text{C}$  se obtiene una alta selectividad en la nucleación de InAs con una alta reproducibilidad, por lo que  $T_s=510^\circ\text{C}$  es considerada óptima para el crecimiento de SCQDs.

Se ha estudiado el proceso de nucleación de InAs para una temperatura de sustrato constante ( $T_s=510^\circ\text{C}$ ) y distinto flujo de As:  $F_{\text{eq}}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$ ,  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$  y  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ . Nuestros resultados muestran que la presión de  $\text{As}_4$  durante el crecimiento de InAs es un parámetro crítico para controlar la estadística de ocupación en el sustrato grabado.

Cuando se emplean  $F_{\text{eq}}(\text{As})=3.5\text{ML/s}$  o  $F_{\text{eq}}(\text{As})=2\text{ML/s}$  se obtiene nucleación múltiple de QDs de InAs en las posiciones del grabado. Estos QDs aparecen alineados en la dirección  $[110]$ , debido a la incorporación preferente de los átomos de In en facetas tipo B presentes en el interior de los nanoagujeros [13].

Cuando el crecimiento de InAs se lleva cabo con  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$  se observa la nucleación de un único QD por posición del grabado, localizado en el fondo del nanoagujero. Con esta presión de As se ha demostrado una tasa de ocupación simple del 88% en motivos de óxido de partida en el rango  $r_{\text{ox}}=50\text{-}120\text{nm}$  y del 100% en motivos de óxido de partida en el rango  $r_{\text{ox}}=70\text{-}100\text{nm}$ . Este cambio del modo de nucleación de InAs observado para bajas presiones de As, indica un cambio del balance entre la reactividad de las diferentes facetas presentes en interior del nanoagujero y el potencial químico superficial asociado a la geometría del motivo. Este cambio modifica el proceso de nucleación del In y permite que se incorpore en el fondo del nanoagujero (mínimo de potencial químico superficial) para la formación de un único QD. Estos

---

resultados muestran que el control de la cinética de crecimiento es esencial para controlar la estadística de ocupación en el crecimiento de QDs en sustratos grabados.

A partir de los resultados obtenidos en el estudio del crecimiento de InAs directamente en la intercara de recrecimiento del sustrato grabado (sin emplear capas *buffer* de GaAs) se ha abordado el estudio del crecimiento de SCQDs de InAs ópticamente activos, empleando esta primera capa de SCQDs como capa semilla para la nucleación de una segunda capa de SCQDs (QDs apilados), separados por una capa espaciadora de GaAs cuyo espesor determina la distancia a la intercara de recrecimiento. La nucleación de InAs en esta segunda capa está mediada por la modulación del potencial químico superficial asociada a la tensión que se propaga a través de la capa espaciadora con origen en los núcleos de InAs formados en la capa semilla.

Nuestros resultados muestran que la selectividad del proceso de nucleación y la estadística de ocupación obtenidos para la capa semilla se replican en la segunda capa de nanoestructuras para un espesor de capa espaciadora de GaAs de 15nm, pero se pierde cuando el espesor de la capa espaciadora de GaAs es de 20nm.

Esta aproximación de capa semilla llevada a cabo sobre la intercara de recrecimiento sometida a un tratamiento térmico a  $T_S=530^\circ\text{C}$ , bajo los parámetros de crecimiento óptimos ( $T_S=510^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{eq}}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ ) nos ha permitido obtener simultáneamente una tasa de ocupación simple del 89% y una mejora de las propiedades ópticas de los QDs de la capa activa. Se ha obtenido un valor medio de anchura de línea de emisión de  $156\mu\text{eV}$  en SCQDs localizados a 15nm de la intercara. Esto supone una reducción del valor medio de anchura de línea en un factor  $\sim 5$  respecto a los resultados iniciales [17]. Además este proceso presenta margen de mejora en cuanto a las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas. Someter la intercara de recrecimiento a ciclos térmicos a más altas temperaturas que las empleadas en este trabajo o introducir barreras de AlGaAs en la capa espaciadora son métodos compatibles con el proceso desarrollado que permitirían mejorar las propiedades ópticas de los SCQDs obtenidos.

A continuación se ha estudiado otro proceso de fabricación de SCQDs de InAs empleando capas *buffer* de GaAs de 30nm de espesor para incrementar la distancia de

---

las nanoestructuras activas a la intercara de recrecimiento como posible estrategia de optimización de las propiedades ópticas de SCQDs.

Se ha estudiado el crecimiento de capas *buffer* de GaAs mediante MBE a  $T_S=510^\circ\text{C}$  y ALMBE a  $T_S=450^\circ\text{C}$ . El crecimiento de capas *buffer* de GaAs previo a la deposición de InAs produce una evolución de la geometría de los motivos grabados, que tiene como resultado la pérdida de profundidad y el alargamiento en la dirección [110] de los mismos. El crecimiento ALMBE a baja temperatura ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ) produce una menor evolución de la geometría de motivo que el crecimiento mediante MBE ( $T_S=510^\circ\text{C}$ ). No obstante la fuerte evolución de la geometría de los motivos grabados durante el crecimiento de la capa *buffer* no permite mantener la capacidad de nucleación de un único SCQD por posición del grabado en un amplio rango de tamaño de motivo. La tasa de ocupación obtenida es del 50%, con una tasa de ocupación simple del 29% para un rango de tamaños de motivo de óxido de partida  $r_{ox}=75\text{-}115\text{nm}$ . La caracterización óptica de los SCQDs obtenidos con una capa *buffer* de 30nm de espesor muestra un valor medio de anchura de línea de  $304\mu\text{eV}$ . En este caso la temperatura máxima a la que se ha sometido la intercara de recrecimiento es  $T_S=450^\circ\text{C}$ . Este resultado supone una mejora en un factor  $\sim 3$  respecto a los resultados iniciales. Sin embargo, no se mejora el valor de anchura espectral de línea obtenida en SCQDs crecidos empleando una capa semilla de nucleación, localizados a 15nm de la intercara de recrecimiento y empleando un tratamiento térmico de la intercara a  $T_S=530^\circ\text{C}$ . Comparando los resultados obtenidos se puede afirmar que el tratamiento térmico de la intercara de recrecimiento es más efectivo que incrementar la distancia a la intercara de recrecimiento para mejorar las propiedades ópticas de nanoestructuras en sustratos grabados; la temperatura máxima a la que se somete la intercara de recrecimiento es un parámetro clave en la reducción de los efectos de difusión espectral.

#### Integración de modo determinista de SCQDs en microcavidades ópticas de cristal fotónico bidimensional previamente fabricadas

En paralelo al estudio del crecimiento de SCQDs de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001), se ha investigado una aproximación original para la integración de SCQDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico bidimensional

---

mediante técnicas de recrecimiento epitaxial, empleando la litografía de oxidación local AFM para controlar el lugar de formación de un QD de InAs sobre microcavidades fotónicas previamente fabricadas. A continuación se resumen los resultados relativos a esta estrategia de integración.

En primer lugar se ha desarrollado un procedimiento de preparación para hacer compatible la tecnología de fabricación de cristales fotónicos con el posterior crecimiento MBE para la obtención de SCQDs. El proceso desarrollado involucra el uso de disolventes y un ciclo de oxidación y ataque de la superficie del semiconductor.

La litografía de oxidación local se emplea para definir en la posición de máxima probabilidad de acoplamiento entre una nanoestructura y el modo fotónico fundamental de la microcavidad el lugar de formación de un QD mediante la fabricación de un motivo de óxido. El método empleado proporciona una precisión de posicionamiento de  $\pm 50\text{nm}$  en nuestro equipo experimental.

A continuación las estructuras fotónicas se introducen en el MBE para su recrecimiento epitaxial. Se utiliza un tratamiento con H atómico para la desorción del óxido superficial. Se crece una capa *buffer* de GaAs de 15nm de espesor, seguido de 1.5ML de InAs y la capa de recubrimiento de GaAs de 20nm de espesor para completar la estructura. El recrecimiento de la estructura fotónica produce una fuerte evolución de la forma de los agujeros que componen el cristal fotónico. El crecimiento pulsado ALMBE a una temperatura  $T_s=450^\circ\text{C}$  produce una menor evolución que el crecimiento MBE a una temperatura  $T_s=490^\circ\text{C}$ .

Durante el recrecimiento epitaxial de las estructuras fotónicas los agujeros del cristal fotónico evolucionan dando lugar a agujeros alargados en la dirección  $[110]$  debido a la cinética de crecimiento de GaAs. La estructura de cristal fotónico resultante depende de la orientación relativa de la red fotónica y la red cristalina de GaAs. Cuando la red fotónica (eje  $\Gamma K$ ) está alienada paralela a la dirección  $[110]$  de la red cristalina de GaAs los agujeros de cristal fotónico vecinos colapsan a lo largo de la dirección  $[110]$ , pero cuando la red fotónica está orientada perpendicularmente los agujeros de cristal fotónico no colapsan en ninguna dirección ya que la distancia a primer vecino en la dirección  $[110]$  es mayor en un factor  $\sqrt{3}$ .

---

La caracterización de las estructuras fotónicas recrecidas integrando SCQDs ha demostrado una correspondencia entre la presencia de un *mound* en superficie y la detección de emisión en las microcavidades, lo que permite confirmar la obtención de nanoestructuras ópticamente activas en las posiciones predefinidas.

Para estudiar el efecto de la evolución de la forma de los agujeros que componen el cristal fotónico durante el recrecimiento epitaxial en las propiedades de confinamiento óptico de las microcavidades se ha realizado un estudio comparativo en microcavidades tipo L7 de cristal fotónico fabricadas mediante la tecnología estándar y mediante recrecimiento epitaxial [18]. Se fabricaron estructuras de cristal fotónico con distintas orientaciones relativas a la red cristalina de GaAs. Llamaremos microcavidades L7 perpendiculares ( $L7_{\perp}$ ) a aquellas en las que el eje  $\Gamma K$  de la red fotónica es perpendicular a la dirección [110] del GaAs y microcavidades L7 paralelas ( $L7_{\parallel}$ ) a aquellas en las que el eje  $\Gamma K$  de la red fotónica es paralelo a la dirección [110] del GaAs. Se ha demostrado experimentalmente que la estructura modal se preserva en las microcavidades recrecidas. En promedio, el factor de calidad  $Q$  se preserva un 36% para las microcavidades  $L7_{\perp}$  y un 15% para las microcavidades  $L7_{\parallel}$  respecto a las microcavidades estándar. Se han obtenido microcavidades de cristal fotónico con factores de calidad  $Q$  superiores a 5000 mediante recrecimiento epitaxial.

La obtención de SCQDs de InAs ópticamente activos en el interior de microcavidades de cristal fotónico previamente fabricadas junto con la medida de altos factores de calidad en microcavidades obtenidas mediante recrecimiento epitaxial demuestra la viabilidad de emplear el recrecimiento de estructuras fotónicas previamente fabricadas para la integración de forma determinista de QDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico.

## Conclusiones

En relación al crecimiento de SCQDs de InAs en sustratos grabados de GaAs(001), a partir del estudio y revisión de los diferentes procesos involucrados en el crecimiento, las principales conclusiones extraídas se resumen a continuación:

- 
- Es necesario un ataque químico selectivo *ex situ* de los óxidos fabricados mediante HF para obtener de manera reproducible patrones de nanoagujeros libres de óxido.
  - El tratamiento de desorción del óxido superficial mediante H atómico durante 30 minutos a  $T_s=450^\circ\text{C}$  y el tratamiento térmico de la intercara a  $T_s=530^\circ\text{C}$  prácticamente preserva la geometría de los nanoagujeros fabricados.
  - El control de la cinética de crecimiento es esencial para controlar la estadística de ocupación en el crecimiento de SCQDs en sustratos grabados. El crecimiento de nanoestructuras de InAs como semilla de nucleación en la intercara de recrecimiento bajo los parámetros de crecimiento óptimos determinados en el estudio del proceso de nucleación de InAs ( $T_s=510^\circ\text{C}$  y  $F_{eq}(\text{As})=0.5\text{ML/s}$ ) permite obtener la nucleación de un único SCQDs por posición del grabado. Se ha obtenido una tasa de ocupación del 91% con una tasa de ocupación simple del 88% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{ox}=50\text{-}120\text{nm}$ .
  - La selectividad de la nucleación y la estadística de ocupación de la capa semilla se preserva en la capa activa cuando el espesor de la capa espaciadora es de 15nm, obteniendo una tasa de ocupación simple del 89% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{ox}=50\text{-}100\text{nm}$ .
  - Se han obtenido SCQDs de InAs localizados a 15nm de la intercara de recrecimiento con un valor medio de anchura espectral de línea de  $156\mu\text{eV}$  y manteniendo simultáneamente una tasa de ocupación simple del 89% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{ox}=50\text{-}100\text{nm}$  utilizando la aproximación de capa semilla de nucleación y con un tratamiento térmico de la intercara de recrecimiento a una temperatura  $T_s=530^\circ\text{C}$ .
  - Se han obtenido SCQDs de InAs localizados a 30nm de la intercara de recrecimiento con un valor medio de anchura espectral de línea de  $304\mu\text{eV}$  y una tasa de ocupación del 50%, siendo la tasa de ocupación simple del 29% para un rango de tamaños de motivo de óxido  $r_{ox}=75\text{-}115\text{nm}$ , empleando capas *buffer* de GaAs crecidas mediante ALMBE a una temperatura de  $T_s=450^\circ\text{C}$ .
  - A partir de los resultados obtenidos puede afirmarse que la temperatura máxima a la que se expone la intercara de recrecimiento es un parámetro más



---

determinante en la reducción de los efectos de ensanchamiento espectral de los SCQDs de InAs que la distancia a la intercara de recrecimiento.

La capacidad de abordar simultáneamente la optimización de las propiedades ópticas y la estadística de ocupación en el crecimiento de SCQDs muestra la relevancia del proceso de fabricación de SCQDs de InAs desarrollado en este trabajo. El proceso además presenta margen de mejora de las propiedades ópticas de SCQDs por medio, bien del uso de ciclos térmicos de la intercara de recrecimiento a mayor temperatura que la empleada, bien mediante la inserción de capas barrera de AlGaAs. Los resultados obtenidos son trasladables a diferentes aproximaciones para el crecimiento de SCQDs mediante MBE reportadas en la literatura científica.

En relación a la integración de SCQDs de InAs en microcavidades ópticas de cristal fotónico, las principales conclusiones se resumen a continuación:

- Se ha desarrollado un proceso de limpieza y preparación de estructuras fotónicas compatible con el posterior recrecimiento epitaxial mediante MBE para la obtención de SCQDs.
- Se ha demostrado la fabricación de motivos de óxido mediante litografía de oxidación local AFM en el interior de microcavidades de cristal fotónico en posiciones de máxima probabilidad de acoplamiento entre un QD y el modo fotónico de microcavidad (máxima intensidad de campo eléctrico) con una precisión de posicionamiento de  $\pm 50\text{nm}$ .
- Se ha obtenido la nucleación selectiva de QDs de InAs en posiciones predefinidas mediante litografía de oxidación local AFM en el interior de microcavidades de cristal fotónico previamente fabricadas. Estos SCQDs son ópticamente activos.
- El recrecimiento epitaxial de las microcavidades de cristal fotónico produce una evolución de la forma de los agujeros de cristal fotónico que distorsiona la red fotónica. El crecimiento pulsado ALMBE a una temperatura  $T_S=450^\circ\text{C}$  produce una menor evolución que el crecimiento MBE a una temperatura  $T_S=490^\circ\text{C}$ .

- 
- El recrecimiento de estructuras fotónicas fabricadas con diferente orientación relativa entre la red de cristal fotónico (eje  $\Gamma K$ ) y la red cristalina de GaAs muestra:
    - $\Gamma K \parallel [110]$  - Se produce un solapamiento entre agujeros vecinos que da en la dirección  $[110]$ .
    - $\Gamma K \perp [110]$  – En esta configuración no se produce el solapamiento entre agujeros vecinos en ninguna dirección.
  - Las microcavidades de cristal fotónico obtenidas mediante recrecimiento epitaxial preservan una estructura modal análoga a la de microcavidades estándar, midiéndose factores de calidad de hasta  $Q \sim 5000$ .

La obtención de SCQDs de InAs ópticamente activos en el interior de microcavidades de cristal fotónico previamente fabricadas junto con la medida de altos factores de calidad en microcavidades obtenidas mediante recrecimiento epitaxial demuestra la viabilidad de emplear el recrecimiento de estructuras fotónicas previamente fabricadas para la integración de forma determinista de QDs de InAs como elemento activo en microcavidades de cristal fotónico.

---

## References/Referencias

- [1] Z. M. Wang, *Quantum Dot Devices* (Springer Science & Business Media, 2012).
- [2] P. Michler, *Single Semiconductor Quantum Dots* (Springer Science & Business Media, 2009).
- [3] A. Beveratos, I. Abram, J.-M. Gérard and I. Robert-Philip, Quantum optics with quantum dots, *Eur. Phys. J. D* **68**, 1–14 (2014).
- [4] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale and Y. Yamamoto, Triggered Single Photons from a Quantum Dot, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1502–1505 (2001).
- [5] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie and A. J. Shields, A semiconductor source of triggered entangled photon pairs, *Nature* **439**, 179–182 (2006).
- [6] K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, S. Fält, E. L. Hu and A. Imamoglu, Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot–cavity system, *Nature* **445**, 896–899 (2007).
- [7] J.-M. Gerard and B. Gayral, Strong Purcell Effect for InAs Quantum Boxes in Three-Dimensional Solid-State Microcavities, *J. Light. Technol.* **17**, 2089 (1999).
- [8] W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M.-E. Pistol, L. Samuelson and L. R. Wallenberg, In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **33**, 423–471 (1996).
- [9] O. G. Schmidt, *Lateral Alignment of Epitaxial Quantum Dots* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [10] H. Lan and Y. Ding, Ordering, positioning and uniformity of quantum dot arrays, *Nano Today* **7**, 94–123 (2012).
- [11] P. Atkinson, O. G. Schmidt, S. P. Bremner and D. A. Ritchie, Formation and ordering of epitaxial quantum dots, *Comptes Rendus Phys.* **9**, 788–803 (2008).
- [12] I. Prieto González, Design, fabrication and characterization of photonic crystals for cavity quantum electrodynamics enhanced devices (Universidad Autónoma de Madrid, 2014).
- [13] J. Martín-Sánchez, P. Alonso-González, J. Herranz, Y. González and L. González, Site-controlled lateral arrangements of InAs quantum dots grown on GaAs(001) patterned substrates by atomic force microscopy local oxidation nanolithography, *Nanotechnology* **20**, 125302 (2009).
- [14] J. Martín-Sánchez, G. Muñoz-Matutano, J. Herranz, J. Canet-Ferrer, B. Alén, Y. González, P. Alonso-González, D. Fuster, ... F. Briones, Single Photon Emission from Site-Controlled InAs Quantum Dots Grown on GaAs(001) Patterned Substrates, *ACS Nano* **3**, 1513–1517 (2009).
- [15] J. Canet-Ferrer, G. Munoz-Matutano, J. Herranz, D. Rivas, B. Alen, Y. Gonzalez, D. Fuster, L. Gonzalez and J. Martínez-Pastor, Exciton and multiexciton optical properties of single InAs/GaAs site-controlled quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 183112 (2013).
- [16] J. Herranz, L. González, L. Wewior, B. Alén, D. Fuster and Y. González, Study of Growth Parameters for Single InAs QD Formation on GaAs(001) Patterned Substrates by Local Oxidation Lithography, *Cryst. Growth Des.* **15**, 666–672 (2014).
- [17] J. Herranz, L. Wewior, B. Alén, D. Fuster, L. González and Y. González, Role of re-growth interface preparation process for spectral line-width reduction of single InAs site-controlled quantum dots, *Nanotechnology* **26**, 195301 (2015).
- [18] I. Prieto, J. Herranz, L. Wewior, Y. González, B. Alén, L. González and P. A. Postigo, High quality factor GaAs-based photonic crystal microcavities by epitaxial re-growth, *Opt. Express* **21**, 31615–31622 (2013).

---

## Agradecimientos

Al final de esta memoria quiero dedicar un espacio a todas las personas que han ayudado de muchas maneras diferentes para llegar aquí. Sólo hay una palabra para todos ellos y es GRACIAS, a todos.

En primer lugar quiero agradecer a Yolanda, mi directora, la oportunidad de trabajar en el IMM y poder hacer esta tesis. Su trabajo ha sido fundamental para completar esta tesis pero también es fundamental para que el laboratorio de epitaxia y el grupo MBE avancen. Quiero acordarme de todos los miembros del grupo MBE, tanto de los que ahora forman parte del grupo (Luisa, Ripi, Benito, Marisa, Jorge, Fernando, Fuster, Llorens, Etor, Jero, Carmen, Andrés...) como de los que ahora están en otros lugares (Javi, Pablo, Chon, Antonio, Merce, Diego, Kamal, Lukasz, Luis Enrique...). Mi agradecimiento a todos. A Javi y Pablo por introducirme en el crecimiento, el AFM y en los laboratorios cuando comenzaba en el grupo, a Luisa, Yolanda, David y Kamal porque hemos compartido un montón de días de crecimiento en los MBE, a Benito y Lukasz por poder trabajar con ellos en el laboratorio de caracterización óptica contando con su disponibilidad y ayuda, a Iván por las horas de trabajo compartidas.

A todos los que componen el IMM, en especial a los compañeros de la sala de becarios del IMM (Raquel, Miguel, Jaime Andrés, Estela, Marta, Antonio, Mercedes, Carmen, Lorena, Joselo, Diana...) y a los compañeros en el laboratorio de AFM (Marcos, Mónica, Silvia, Miguel) en el que hemos pasado largas horas.

Y también quiero acordarme de Juan, Josep y Guillermo por haber tenido la oportunidad de ir a Valencia a trabajar y aprender con ellos.

Y no quiero olvidarme de Manuel y el personal de administración (Mercedes, Toña, Margarita, ) y mantenimiento que hacen que el IMM funcione.

---

Y fuera del ámbito del IMM quiero recordar a los amigos que hemos compartido prácticamente una vida: Marcos, Guille, Pet, Laura, Juncal, Luis H, Luis B, María, Tania, César y Eli.

Finalmente, por ser lo más importante, a mis padres y a mis hermanas por acompañarme y apoyarme en todos estos años.

En fin, mi gratitud a todos, incluso a los que pueda haber olvidado en estas líneas.

GRACIAS

---